F X
1923
Phys. Lab

Physikalische Zeitschrift

Begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

Herausgeber:
Professor Dr. **M. Born** und
Professor Dr. **P. Debye**

Schriftleiter:
Dr. **Hans Küstner** in Göttingen

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von zwei bis vier Bogen und wird vierteljährlich zur Grundzahl 5 mal Schlüsselzahl des Börsenvereins der Deutschen Buchhändler postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis 9 schweiz. Frcs. vierteljährlich. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile zur Grundzahl M. —.15, Beilagen zur Grundzahl M. 3.— für je Tausend berechnet.

Alle Manuskriptsendungen und darauf bezügliche Zuschriften sind zu richten entweder an die Herausgeber: Professor Dr. M. Born, Göttingen, Planckstraße 21, und Professor Dr. P. Debye, Zürich, Physikgebäude, Gloriastr. 35 oder an die Schriftleitung: Dr. Hans Küstner, Göttingen, Bunsenstraße 9, Physikalisches Institut der Universität, alle Büchersendungen und Anzeigenaufträge an den

Verlag von **S. Hirzel** in Leipzig, Königstraße 2.

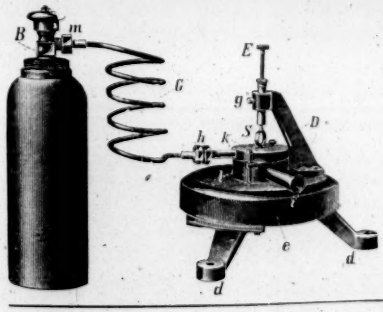
No. 15. Leipzig, 1. August 1923. **24. Jahrgang.**

No. 643.
Printed in Germany.

Phys.-mech. Institut von

Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



Rotierender Spiegel.

Katalog 30 erschienen und ebenso wie Spezialliste No. 29 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Inhaltsverzeichnis:

(B. = Besprechungen.)

	Seite
Cermak, P., Die Röntgenstrahlen. (B.)	326
Debye, P. u. E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte. II.	305
Elektrolyte: Zur Theorie der —, II., v. P. Debye u. E. Hückel	305
Elektrometallöfen: Die —, v. E. Fr. Ruß. (B.)	325
Gase: Anwendungen der Quantentheorie in der kinetischen Theorie der festen Körper und der —, v. S. Valentiner. (B.)	325
Gleichen, A., Die Theorie der modernen optischen Instrumente. (B.)	327
Grimsehl, E., Lehrbuch der Physik. II. 5 Aufl. (B.)	327
Günther, H., Mikroskopie für jedermann. (B.)	328
Hückel, E. u. P. Debye, Zur Theorie der Elektrolyte. II.	305
Körper: Anwendungen der Quantentheorie in der kinetischen Theorie der festen — und der Gase, v. S. Valentiner. (B.)	325
Lertes, P., Die drahtlose Telegraphie und Telephonie. (B.)	327
Mikroskopie für jedermann, v. H. Günther. (B.)	328
Optische Instrumente: Die Theorie der modernen —, v. A. Gleichen. (B.)	327
Physik: Lehrbuch der Physik. II. 5. Aufl., v. E. Grimsehl. (B.)	327
Quantentheorie: Die Grundlagen der — in elementarer Darstellung, v. S. Valentiner. (B.)	325
—, Anwendungen der — in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase, v. S. Valentiner. (B.)	325
Röntgenstrahlen: Die —, v. P. Cermak. (B.)	326
Ruß, E. Fr., Die Elektrometallöfen. (B.)	325
Siemens-Konzern: Wissenschaftliche Veröffentlichungen des —, Band I, Heft 2 u. 3. (B.)	326
Telegraphie: Die drahtlose — und Telephonie, v. P. Lertes. (B.)	327
Telephonie: Die drahtlose Telegraphie und —, v. P. Lertes. (B.)	327
Valentiner, S., Die Grundlagen der Quantentheorie in elementarer Darstellung. (B.)	325
—, Anwendungen der Quantentheorie in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase. (B.)	325
Wissenschaftliche Veröffentlichungen des Siemens-Konzern. Band I, Heft 2 u. 3. (B.)	326

Infolge der wirtschaftlichen Verhältnisse und der damit verbundenen Schwierigkeiten hat sich die Herausgabe dieser Nummer leider stark verzögert. Die nächsten Nummern werden jedoch möglichst noch in diesem Monate erscheinen.

Gleichzeitig werden die Postbezieher der Zeitschrift darauf aufmerksam gemacht, dass wegen der Unmöglichkeit, schon zu Beginn des Quartals einen festen Preis für diese Zeit anzugeben, die Physikalische Zeitschrift nicht mehr bei der Post bestellt werden kann. Ich bitte daher die Bestellungen rechtzeitig an mich direkt einzusenden und ich werde für die pünktliche Zustellung der Nummern Sorge tragen.

Leipzig, Königstrasse 2. **S. HIRZEL.**

Wir suchen zu kaufen

Physikalische Zeitschrift

komplette Exemplare, Serien und eventuell auch Einzelbände und

zahlen höchste Preise.

Wir sind auch jederzeit Käufer aller technischen und naturwissenschaftlichen Zeitschriften sowie von Einzelwerken von Wert auf allen Gebieten.

Angebote (möglichst mit Preisforderungen) erbittet

K. F. Koehlers Antiquarium, **Leipzig,** Täubchenweg 19.

Verlangen Sie unsere Kataloge „Neuerwerbungen" unter Angabe Ihrer Wissensgebiete!

Ankauf ganzer Bibliotheken!

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 15. 1. August 1923. 24. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 17 am 10. August 1923.

INHALT:

Originalmitteilungen:
P. Debye u. E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte. II. S. 305.
Besprechungen:
S. Valentiner, Die Grundlage der Quantentheorie in elementarer Darstellung. S. 325.
—, Anwendungen der Quantentheorie in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase. S. 325.
E. Fr. Ruß, Die Elektrometallöfen. S. 325.
P. Cermak, Die Röntgenstrahlen. S. 326.
Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern. I. Bd. 2. und 3. Heft. S. 326.
P. Lertes, Die drahtlose Telegraphie und Telephonie. S. 327.
A. Gleichen, Die Theorie der modernen optischen Instrumente. S. 327.
E. Grimsehl, Lehrbuch der Physik. S. 327
H. Günther, Mikroskopie für jedermann. S. 328.
Berichtigung. S. 328.
Tagesereignisse. S. 328.
Personalien. S. 328.
Gesuche. S. 328.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie der Elektrolyte. II.

Das Grenzgesetz für die elektrische Leitfähigkeit.

Von P. Debye und E. Hückel.

Es wurde schon in der Einleitung unserer ersten Notiz über Elektrolyte[1]) bemerkt, daß auch die Kurve für die Leitfähigkeit, als Funktion der Konzentration betrachtet, sich nicht mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes erklären läßt. Man führe, wie wir das im Folgenden beibehalten wollen, einen „Leitfähigkeitskoeffizienten" f_λ ein, ähnlich definiert wie der frühere osmotische Koeffizient f_0, so nämlich, daß

$$\Lambda = f_\lambda \Lambda_0,$$

wenn Λ etwa die Molekularleitfähigkeit bei einer beliebigen Konzentration und Λ_0 dieselbe Größe in der Grenze für verschwindende Konzentration bedeutet. Hat man dann z. B. einen binären Elektrolyten von der Konzentration c, und nimmt man an, daß die bekannte Verminderung der Molekularleitfähigkeit mit steigender Konzentration eine Folge ist von einer nach dem Massenwirkungsgesetz folgenden relativen Verminderung der Ionenzahl, so kann man berechnen, daß für kleine Konzentrationen

$$1 - f_\lambda = \frac{c}{K}$$

sein sollte. Dabei bedeutet dann K die für das supponierte Gleichgewicht zwischen Ionen und Molekülen maßgebende Gleichgewichtskonstante. Die Erfahrungen mit starken Elektrolyten stehen zu dieser Folgerung in Widerspruch. Die Kurven nämlich, welche Λ als Funktion der Konzentration darstellen, und von denen z. B. mehrere in dem bekannten Buche von Kohlrausch und Holborn gezeichnet sind, zeigen bei kleinen Konzentrationen eine ganz besondere Krümmung, und es ist keine Rede davon, daß sie, wie das Massenwirkungsgesetz verlangt, linear in ihren Grenzwert für die Konzentration Null einmünden. Sie erreichen denselben vielmehr mit senkrechter Tangente. Kohlrausch hat versucht ein Gesetz aufzustellen, welches den Verlauf der Kurve über einen größeren Bereich angenähert wiedergeben soll. Er fand den Ansatz[1])

$$1 - f_\lambda \sim c^{1/2}$$

geeignet. Gewöhnlich findet man diesen Ansatz zitiert. Kohlrausch selber aber bemerkt, daß er nur den Wert einer Interpolationsformel hat und sowohl bei großen, wie auch, was besonders wichtig ist, bei kleinen Konzentrationen versagt. Hier findet er den andern Ansatz[2])

$$1 - f_\lambda \sim c^{1/3}$$

viel geeigneter. Angesichts der Tatsache, daß auf diesen Umstand vielfach sehr wenig geachtet wird, so selbst, daß das Gesetz mit der Potenz $^1/_2$ gelegentlich ganz in Vergessenheit geraten ist und an die Interpolationsformel mit der Potenz $^1/_3$ theoretische Schlüsse geknüpft werden, möchten wir die Worte zitieren, mit denen Kohlrausch die Aufstellung des Grenzgesetzes mit der Potenz $^1/_2$ begleitet. Sie lauten[3]):

„Wenn nun hiernach der Gang des Leitvermögens bei wachsender Verdünnung mit solcher Schärfe in ein so einfaches Verhalten übergeht, so halte ich für sehr wahrscheinlich, daß dieses Verhalten das Gesetz darstellt. Freilich entspricht dasselbe nicht dem Wunsche,

1) Diese Zeitschrift **24**, 185, 1923.

1) F. Kohlrausch, Gesamm. Abhandl. II, 360, Leipzig 1911; Wiedem. Ann. **26**, 161, 1885.
2) F. Kohlrausch, Gesamm. Abhandl. II, 1127, 1132 ff.; Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 333, 1907.
3) F. Kohlrausch, Gesamm. Abhandl. II, 1127, 1132 ff.; Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 333, 1907.

daß es sich aus der Theorie der Dissoziation ableiten lasse."

Im Folgenden wird zu berechnen versucht, wie unter der Annahme vollständiger Dissoziation die gegenseitigen elektrischen Kräfte der Ionen die Leitfähigkeit beeinflussen werden. Am Schlusse unserer ersten Notiz haben wir schon die qualitativen Überlegungen gemacht, welche hier quantitativ ausgeführt werden sollen. Es sei gestattet die beiden dort angeführten Gründe für die Verminderung der Molekularfähigkeit bei Vermehrung der Konzentration hier kurz folgendermaßen zu formulieren. Im reinen Lösungsmittel bewegt sich ein Ion unter alleinigem Einflusse der äußeren Feldstärke und erreicht eine solche Geschwindigkeit, daß die Reibungskraft, welche es erfährt, der äußeren Kraft gleich ist. Erreicht nun die Lösung eine gewisse Konzentration, dann wird erstens zu der äußeren Kraft eine mit der Konzentration wachsende Zusatzkraft entstehen, welche durch die gegenseitigen Coulombschen Kräfte der Ionen bedingt ist. Zweitens aber wird auch die Reibungskraft, welche das Ion erfährt, durch die Anwesenheit der anderen Ionen eine Änderung erfahren. Beide Ursachen wirken im Sinne einer Verminderung der Leitfähigkeit. Die Effekte, deren Berechnung in den Abschnitten A und B versucht wird, sind in ihrer Größe geknüpft an die mittlere Dicke der Ionenatmosphäre. Diese selber war bei kleinen Konzentrationen der zweiten Wurzel aus der Konzentration umgekehrt proportional. So versteht man, daß die zweite Wurzel eine Rolle spielen wird, und die Theorie liefert tatsächlich das Kohlrauschsche Gesetz

$$1 - f_\lambda \sim c^{1/2}.$$

Da schon der Grenzfall kleiner Konzentrationen zu vielen Überlegungen Anlaß gibt, haben wir uns im Folgenden konsequent auf diesen Fall beschränkt und nicht versucht die Formeln so zu erweitern, daß sie auch noch für größere Konzentrationen anwendbar wären.

Im Abschnitte C werden dann die Überlegungen kombiniert zu einer Formel für den Leitfähigkeitskoeffizienten. Im Abschnitte D wird schließlich Theorie und Erfahrung verglichen.

Wie ebenfalls schon in unserer ersten Notiz angegeben wurde, liegen zwei Berechnungen mit demselben Endziele vor: die eine von P. Hertz[1]), die zweite von J. Ch. Ghosh[2]). Wenn wir auch der Meinung sind, daß die Rechnung von P. Hertz wahrscheinlich in der Idealisierung zu weit geht, was praktisch darin zum Ausdruck kommt, daß sie das Kohlrauschsche Grenzgesetz nicht erklärt, so ist sie doch als konsequenter Versuch, die gegenseitige Behinderung der Ionen zu erfassen, von besonderem Werte. Wir haben den Eindruck, daß die späteren Arbeiten von J. Ch. Ghosh über den Gegenstand weniger wichtig sind. Auch sie lassen das Kohlrauschsche Gesetz unerklärt. Überdies aber wird im Gegensatz zu Hertz der Mechanismus der Behinderung gar nicht diskutiert. Es wird nur der Ansatz gemacht, daß bei Vermehrung der Konzentration ein gewisser Teil der Ionen des vollkommen dissoziierten Elektrolyten als nicht mehr frei anzusehen sei. Dieser Teil wird berechnet unter angeblicher Anwendung des Boltzmannschen Prinzips. Wir glauben nicht, daß dieses Prinzip hier in dem ihm zukommenden Sinne Verwendung gefunden hat.

1) Ann. d. Phys. (4) **37**, 1, 1912.
2) Chem. Soc. Journ. **113**, 449, 627, 707, 790, 1918; Zeitschr. f. phys. Chem. **98**, 211, 1921.

A. Ionenkräfte.

§ 1. Grundgleichung zur Bestimmung der Verteilungsfunktion.

Ein Ion werde in der x-Richtung bewegt mit der konstanten Geschwindigkeit v. Die Ionenatmosphäre, welche sich um dieses Ion ausbildet, wird sich nicht mehr berechnen lassen nach dem Boltzmann-Maxwellschen Prinzip, weil kein statischer Fall mehr vorliegt, und wir müssen etwas weiter zurückgreifen auf eine Bedingungsgleichung, welche die Verteilungsfunktion auch jetzt bestimmen kann. Das wird geleistet von der vervollständigten und geeignet interpretierten Gleichung für die Brownsche Bewegung, wie sie von P. Debye in ähnlicher Weise z. B. zugrunde gelegt wurde zur Berechnung der anomalen Dipoldispersion.

Es sei in einem Raume mit dem Raumelement dS eine Verteilung von Teilchen mit der momentanen Verteilungsfunktion f vorhanden. Die im Raumelement dS somit vorhandene Teilchenzahl fdS wird sich dann aus zwei Gründen ändern.

Während einer kleinen Beobachtungszeit τ werden sich die Teilchen gemäß einer gewissen Wahrscheinlichkeitsfunktion w infolge ihrer Wärmebewegung zerstreuen. Infolgedessen verliert das Element dS seine ganzen Teilchen fdS bis auf einen Betrag von kleinerer Größenordnung; es gewinnt aber aus jedem Element dS' dafür die Teilchenzahl

$$f'dS'wdS.$$

Die Gesamtzunahme der Teilchenzahl infolge der Wärmebewegung beträgt daher in der Zeit τ, für welche die Wahrscheinlichkeitsfunktion w gebildet ist:

$$-fdS + dS\int f'wdS'.$$

Ist nun τ genügend klein gewählt, so daß nur die nähere Umgebung von dS in Betracht kommt, dann kann nach dem Taylorschen Lehrsatze

$$f' = f + \left(x\frac{\partial f}{\partial x} + \cdots + \cdots\right) + \frac{1}{2}\left(x^2\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \cdots + \cdots + 2xy\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial y} + \cdots\right)$$

gesetzt werden und es sind nur die Mittelwerte

$$\overline{x} = \int x w dS', \ldots\ldots, \quad \overline{x^2} = \int x^2 w dS', \ldots\ldots,$$
$$\overline{xy} = \int xyw dS' \ldots\ldots$$

zu bestimmen. Nun gilt

$$\overline{x} = \overline{y} = \overline{z} = 0,$$
$$\overline{xy} = \overline{yz} = \overline{zx} = 0,$$
$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = s^2,$$

wobei s^2 vorläufig unbestimmt bleibt. Somit wird die gesuchte Zunahme der Teilchenzahl infolge der Wärmebewegung

$$\frac{s^2}{2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right) dS = \frac{s^2}{2}\,\mathrm{div\,grad}\, f \cdot dS.$$

Eine zweite Ursache für die Änderung der Teilchenzahl wird in der Wirkung vorhandener Kräfte zu suchen sein. Es sei angenommen, daß eine auf ein Teilchen wirkende Kraft $\mathfrak{K}$ eine Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ erzeugt, gemäß der Gleichung

$$\mathfrak{K} = \varrho\,\mathfrak{v},$$

so daß ϱ die dem Teilchen zukommende Reibungskonstante darstellt. Dann folgt in bekannter Weise für die durch die Wirkung von $\mathfrak{K}$ hervorgebrachte Vermehrung der Teilchenzahl

$$-\tau\,\mathrm{div}\, f\frac{\mathfrak{K}}{\varrho} \cdot dS.$$

Eine dritte Ursache für die Änderung der Teilchenzahl wird noch bestehen in der Bewegung der Flüssigkeit, in welcher die Teilchen suspendiert sind. Indessen wird dieser Einfluß bei der Näherung, über die wir hier nicht hinaus gehen wollen, außer Betracht fallen. Dementsprechend ergibt sich die gesamte Vermehrung der Teilchenzahl zu

$$\tau\frac{\partial f}{\partial t}dS = \frac{s^2}{2}\,\mathrm{div\,grad}\, f \cdot dS - \tau\,\mathrm{div}\frac{f\mathfrak{K}}{\varrho} \cdot dS,$$

d. h. die Verteilungsfunktion ist als Funktion der Zeit und der Lage zu bestimmen nach der Gleichung

$$\tau\frac{\partial f}{\partial t} = \mathrm{div}\left(\frac{s^2}{2}\,\mathrm{grad}\, f - f\frac{\mathfrak{K}}{\varrho}\tau\right).$$

Aus der Tatsache, daß die Lösung dieser Gleichung im statischen Falle dem Boltzmann-Maxwellschen Prinzip entsprechen muß, schließt man nun in seit Einstein bekannter Weise

$$\frac{s^2}{2\tau} = \frac{kT}{\varrho}$$

(k = Boltzmannsche Konstante). Damit nimmt dann die Grundgleichung die Form an

$$\varrho\frac{\partial f}{\partial t} = \mathrm{div}\,(kT\,\mathrm{grad}\, f - f\mathfrak{K}). \qquad (1)$$

§ 2. Die allgemeinen Bedingungen zur Bestimmung der Ionenatmosphäre.

In der Lösung seien Ionen vorhanden von den Sorten

$$1, \ldots\ldots i, \ldots\ldots s,$$

mit den Ladungen

$$e_1, \ldots\ldots e_i, \ldots\ldots e_s.$$

Ein bestimmtes Ion werde herausgegriffen und mit der Geschwindigkeit v in der x-Richtung zwangsweise bewegt. In einem Raumelement dS werden sich dann im Mittel die Ionenzahlen

$$n_1 dS, \ldots\ldots n_i dS, \ldots\ldots n_s dS$$

vorfinden.

Die Lösung werde von einem Strome durchflossen, entstanden unter Einwirkung einer konstanten elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$, welche ebenfalls in der x-Richtung gerichtet sein soll. An einem Ion der $i$ten Sorte greift dann erstens eine Kraft

$$\mathfrak{K}' = e_i\mathfrak{E}$$

an.

Ähnlich wie früher im statischen Falle wird sich um das hervorgehobene Ion eine Verteilung von Ionen einstellen, so daß in der Nähe wenigstens die entgegengesetzt geladenen überwiegen. Die so ausgebildete Atmosphäre wird im Mittel zur Erzeugung eines elektrischen Potentials ψ Anlaß geben, und wenn wir aus ähnlichen Gründen wie im statischen Falle mit diesem mittleren Potential ψ rechnen, so ist eine zweite Kraft auf ein Ion von der Sorte i vorhanden vom Betrage

$$-e_i\,\mathrm{grad}\,\psi.$$

Unter Benutzung der Grundgleichung (1) können wir nunmehr zur Bestimmung der Teilchenzahl n_i die Gleichung ansetzen

$$\varrho_i\frac{\partial n_i}{\partial t} = \mathrm{Div}\,(kT\,\mathrm{Grad}\, n_i - n_i e_i\mathfrak{E} + n_i e_i\,\mathrm{Grad}\,\psi). \qquad (2)$$

Dabei ist ϱ_i die Reibungskonstante für Teilchen der Sorte i; außerdem haben wir Div und Grad, statt div und grad geschrieben, indem wir von nun an unterscheiden wollen zwischen einem räumfesten Koordinatensystem, das mit großen Buchstaben bezeichnet wird, und einem andern mit kleinen Buchstaben zu bezeichnenden, bewegten Koordinatensystem, das sich mit dem hervorgehobenen Ion mitbewegen soll. Von der

Form (2) sind so viele Gleichungen vorhanden, als es Ionensorten gibt; sie würden zur Bestimmung der n_i, d. h. der gesuchten Ionenverteilung ausreichen, wenn nicht das unbekannte Potential vorkommen würde. Nun muß aber ψ der Poissonschen Gleichung genügen, wir können daher das System vollständig machen, indem wir noch diese Gleichung

$$\operatorname{Div}\operatorname{Grad}\psi = -\frac{4\pi}{D}\sum n_i e_i \qquad (2')$$

hinzufügen. Dabei bedeutet D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

Es ist von vornherein klar, daß die Teilchenzahlen n_i sowie das Potential ψ, stationär sein werden in bezug auf ein Koordinatensystem, welches sich mit dem hervorgehobenen Ion mitbewegt. Setzt man demnach

$$X - vt = x, \quad Y = y, \quad Z = z,$$

dann hängen die gesuchten Größen nur von x, y, z ab. Dementsprechend wird

$$\frac{\partial}{\partial t} = -v\frac{\partial}{\partial x}, \quad \operatorname{Div} = \operatorname{div}, \quad \operatorname{Grad} = \operatorname{grad},$$

und man erhält das System:

$$\left.\begin{aligned} &\cdots\cdots\cdots \\ &-\varrho_i v\frac{\partial n_i}{\partial x} = \operatorname{div}(kT\operatorname{grad} n_i - n_i e_i \mathfrak{E} + n_i e_i \operatorname{grad}\psi) \\ &\cdots\cdots\cdots \\ &\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi = -\frac{4\pi}{D}\sum n_i e_i . \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

§ 3. Näherungen und ihre physikalische Bedeutung.

Würde man in (3) die Geschwindigkeit $v = 0$ setzen und ebenfalls $\mathfrak{E}$ verschwinden lassen, so hätte man die Möglichkeit, den ersten s Gleichungen zu genügen durch den Ansatz

$$n_i = \text{const}\, e^{-\frac{e_i\psi}{kT}};$$

denn sie würden dann die Form annehmen:

$$\operatorname{div}(kT\operatorname{grad} n_i + n_i e_i \operatorname{grad}\psi) = 0. \qquad (4)$$

Das wäre dann, wie es unseren früheren Ausführungen entspricht, der Boltzmann-Maxwellsche Ansatz. Nun haben wir aber ebenfalls früher nicht mit diesem ganzen Ansatze gerechnet, sondern haben die Exponentialfunktionen entwickelt und nur das erste Glied der Entwicklung beibehalten. Dieses Vorgehen kann unabhängig an Hand von (4) folgendermaßen begründet werden. In größerer Entfernung vom hervorgehobenen Ion wird n_i einem konstanten Werte $\overline{n_i}$ zustreben, welcher mit der mittleren Dichte der Ionen $i$ter Sorte in der Flüssigkeit identifiziert werden darf. Ist nun $\operatorname{grad}\psi$ genügend klein, und das wird um so mehr zutreffen je verdünnter die Lösung ist, dann kann offenbar statt

$$n_i e_i \operatorname{grad}\psi$$

auch

$$\overline{n_i} e_i \operatorname{grad}\psi$$

geschrieben werden. Damit wird (4)

$$\operatorname{div}(kT\operatorname{grad} n_i + \overline{n_i} e_i \operatorname{grad}\psi) = 0,$$

und kann befriedigt werden durch den Ansatz

$$n_i = \overline{n_i} - \frac{\overline{n_i} e_i}{kT}\psi . \qquad (5)$$

Dieses aber ist nichts anderes als der Anfang der Entwicklung des Maxwell-Boltzmannschen Ansatzes, welche allen Ausführungen im statischen Falle zugrunde lag. Wir bleiben daher in diesem Rahmen, wenn wir von nun an in den ersten s Gleichungen von (3) statt

$$-n_i e_i \mathfrak{E} + n_i e_i \operatorname{grad}\psi$$

nunmehr

$$-\overline{n_i} e_i \mathfrak{E} + \overline{n_i} e_i \operatorname{grad}\psi$$

einsetzen. Dabei ist berechtigterweise die „äußere" Feldstärke als mit $\operatorname{grad}\psi$ höchstens von derselben Größenordnung angenommen. Die so abgeänderten Gleichungen (3) für das bewegte Ion werden aber nun trotzdem nicht durch den Ansatz (5) befriedigt, weil ja eben durch die Bewegung eine Abweichung von der Maxwell-Boltzmannschen Verteilung hervorgerufen werden muß. Wir machen deshalb den Ansatz

$$n_i = \overline{n_i} - \frac{\overline{n_i} e_i}{kT}\psi + \mu_i , \qquad (6)$$

wobei durch μ_i jene Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung gemessen wird. Es wird nicht nötig sein Glieder zu berücksichtigen, welche in v von höherer als erster Ordnung sind. Da aber μ_i mit v verschwindet, können also z. B. Glieder von der Form $v\mu_i$ unbedenklich vernachlässigt werden. Berücksichtigt man alle diese Umstände, dann kann man von (3) praktisch genügend genau zu dem folgenden System übergehen.

$$\left.\begin{aligned} &\cdots\cdots\cdots \\ &\varrho_i v\frac{\overline{n_i} e_i}{kT}\frac{\partial\psi}{\partial x} = \operatorname{div}(kT\operatorname{grad}\mu_i) = kT\operatorname{div}\operatorname{grad}\mu_i \\ &\cdots\cdots \\ &\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi = \frac{4\pi}{DkT}\sum\overline{n_i} e_i^2\psi - \frac{4\pi}{D}\sum\mu_i e_i , \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

wenn man bedenkt, daß

$$\operatorname{div}\mathfrak{E} = 0 \quad \text{und} \quad \sum\overline{n_i} e_i = 0.$$

Die Größe

$$\frac{4\pi}{DkT}\sum\overline{n_i} e_i^2$$

trat schon im statischen Falle auf. Wir bezeichneten sie mit $\varkappa^2$, was auch hier geschehen soll. Sie ist das Quadrat der reziproken Länge,

welche ihrerseits die Dicke der Ionenatmosphäre mißt. Wendet man nun die Operation

$$\Delta = \operatorname{div} \operatorname{grad}$$

auf die letzte Gleichung von (7) an, dann können die ersten s Gleichungen sofort benutzt werden, um die μ_i zu eliminieren und man erhält

$$\Delta(\Delta\psi - \varkappa^2\psi) = -\frac{4\pi}{DkT}\frac{v}{kT}\sum \overline{n_i} e_i^2 \varrho_i \frac{\partial \psi}{\partial x}.$$

Wir führen nun eine mittlere Reibungskonstante ϱ ein durch den Ansatz

$$\varrho = \frac{\sum \overline{n_i} e_i^2 \varrho_i}{\sum \overline{n_i} e_i^2}, \tag{8}$$

und bezeichnen ferner die der Geschwindigkeit proportionale Größe $\varrho v/kT$ mit

$$\frac{\varrho v}{kT} = \omega. \tag{9}$$

Mit diesen Abkürzungen wird die Potentialgleichung

$$\Delta(\Delta\psi - \varkappa^2\psi) = -\varkappa^2 \omega \frac{\partial \psi}{\partial x}; \tag{10}$$

darin sind dann sowohl $\varkappa$ wie ω Größen von der Dimension einer reziproken Länge. Es handelt sich jetzt noch allein darum, eine Lösung von (10) zu finden, welche den Bedingungen des Problems genügt.

§ 4. Die Potentialverteilung um ein bewegtes Ion.

Das Potential braucht mit Hilfe von (10) nicht genau bestimmt zu werden. Es genügt die Lösung bis zur ersten Ordnung in v, d. h. in ω auszuarbeiten. Man wird also das bekannte Verfahren anwenden, zunächst das rechte Glied gleich 0 zu setzen und ψ in nullter Näherung zu bestimmen. Daraufhin wird man diesen Wert für ψ rechts eintragen und dann auf Grund dieser Gleichung ψ in erster Näherung berechnen.

Als nullte Näherung kommt natürlich das Potential

$$A \cdot \frac{e^{-\varkappa r}}{r}$$

des statischen Falles in Betracht, wobei wir vorläufig den Wert der Konstanten A noch nicht eintragen, und r den Abstand vom hervorgehobenen Ion bedeutet. Somit ist für das bewegte Ion das Potential genügend genau bestimmt durch die Gleichung

$$\Delta(\Delta\psi - \varkappa^2\psi) = -\varkappa^2 \omega \frac{\partial}{\partial x}\left(A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right). \tag{10'}$$

Man bemerke nun, daß der Definition nach

$$\Delta\left(A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) = \varkappa^2\left(A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right).$$

Eine spezielle Lösung von (10') erhält man also aus der Gleichung

$$\Delta\psi - \varkappa^2\psi = -\omega\frac{\partial}{\partial x}\left(A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) =$$
$$= -\omega\frac{d}{dr}\left(A\cdot\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right)\cos\vartheta,$$

wenn der Winkel zwischen x und r mit ϑ bezeichnet wird. Da weiter, wenn

$$\psi = R\cos\vartheta$$

gesetzt wird, die Beziehung gilt

$$\Delta\psi - \varkappa^2\psi = \left(\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{dR}{dr} - \frac{2R}{r^2} - \varkappa^2 R\right)\cos\vartheta,$$

so überzeugt man sich ohne Mühe, daß

$$R = -\frac{\omega A}{2}e^{-\varkappa r}.$$

Die spezielle dem rechten Gliede entsprechende Lösung ist also

$$\psi = -\frac{\omega A}{2}e^{-\varkappa r}\cos\vartheta. \tag{11}$$

Dieser Lösung aber kann noch ein Ansatz hinzugefügt werden, welcher der Gleichung

$$\Delta(\Delta\psi - \varkappa^2\psi) = 0$$

genügt. Wir setzen auch diesen Teil $\cos\vartheta$ proportional und erhalten

$$\psi = \left(A'\frac{d}{dr}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + A''\frac{d}{dr}\frac{e^{\varkappa r}}{r} + \frac{B'}{r^2} + B''r\right)\cos\vartheta. \tag{11'}$$

In diesem Ausdrucke dürfen aber offenbar diejenigen Glieder, welche im Unendlichen nicht verschwinden, nicht beibehalten werden. Es ist also

$$A'' = 0 \quad \text{und} \quad B'' = 0$$

zu setzen. So ergibt sich schließlich unter Benutzung von (11) und (11'):

$$\psi = A\cdot\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + \left(-\frac{\omega A}{2}e^{-\varkappa r} + A'\frac{d}{dr}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + \frac{B'}{r^2}\right)\cos\vartheta. \tag{12}$$

Es folgt nunmehr die Bestimmung der Konstanten. Untersucht man das durch die Bewegung hervorgerufene Zusatzpotential in der Nähe des Nullpunktes und entwickelt zu diesem Zwecke nach Potenzen von r, so ergibt sich

$$\left[(-A' + B')\frac{1}{r^2} + \frac{-\omega A + \varkappa^2 A'}{2} + \left(\frac{\omega A}{2} - \frac{\varkappa^2 A'}{3}\right)\varkappa r + \cdots\right]\cos\vartheta.$$

Wir wollen die Dimensionen des hervorgehobenen Ions als gegen $1/\varkappa$ vernachlässigbar klein ansehen. Damit geht Hand in Hand, daß wir uns, wie in der Einleitung hervorgehoben, beschränken auf die Grenzgesetze für große Verdünnung.

Das erste Glied in der eckigen Klammer muß dann verschwinden, so daß

$$B' = A', \tag{13}$$

denn sonst würde im Nullpunkt das hervorgehobene Ion als Träger eines festen Dipols auftreten, dessen Potential ja proportional $\cos\vartheta/r^2$ ist. Aber auch das zweite Glied muß verschwinden, so daß

$$\varkappa^2 A' = \omega A\,. \tag{14}$$

Berechnet man nämlich

$$\text{div grad} = \Delta$$

des Zusatzpotentials, so würde jenes Glied einen Betrag ergeben, welcher $\cos\vartheta/r^2$ proportional ist; das aber würde gemäß der Poissonschen Gleichung heißen, daß die Dichte der dem Zusatzpotential entsprechenden Elektrizitätsverteilung in der Nähe des hervorgehobenen Ions unendlich groß wäre. Da dieses nicht zulässig ist, so besteht auch (14) zu Recht. Ist die Ladung des hervorgehobenen Ions e_j, so hat die Konstante A den Wert

$$A = \frac{e_j}{D}, \tag{15}$$

und wir erhalten zusammenfassend für das Potential des bewegten Ions

$$\psi = \frac{e_j}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} - \omega\frac{e_j}{D}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{2} - \right.$$
$$\left. - \frac{d}{d(\varkappa r)}\frac{e^{-\varkappa r}}{\varkappa r} - \frac{1}{\varkappa^2 r^2}\right)\cos\vartheta\,. \tag{16}$$

§ 5. Feld- und Ladungsverteilung um ein bewegtes Ion.

Mit Hilfe der Poissonschen Gleichung erhält man zunächst aus dem in (16) für das Potential angegebenen Wert die mittlere elektrische Dichte der Ionenatmosphäre. Man findet dafür den Ausdruck

$$-\frac{e_j\varkappa^3}{4\pi}\frac{e^{-\varkappa r}}{\varkappa r} + \frac{\omega}{2}\frac{e_j\varkappa^2}{4\pi}e^{-\varkappa r}\cos\vartheta\,.$$

Das erste Glied entspricht dem statischen Falle ($\omega = 0$) und gibt eine zentrisch-symmetrische Dichteverteilung mit einem Vorzeichen, welches der Ionenladung e_j durchweg entgegengesetzt ist. Das zweite Glied dagegen ergibt die Änderung, welche infolge der Bewegung auftritt. Vor dem Ion ($\vartheta = 0$) ist die Ladungsdichte mit der des hervorgehobenen Ions gleichnamig; hinter dem Ion ($\vartheta = \pi$) hat sie das entgegengesetzte Vorzeichen. Man sieht also schon hier in Übereinstimmung mit der qualitativen Überlegung unserer ersten Notiz, daß Kräfte auftreten müssen, welche bremsend wirken. Um eine Anschauung zu vermitteln, ist in Fig. 1 ein Kraftlinienbild entworfen, welches die Kraftlinien zeigt, so wie

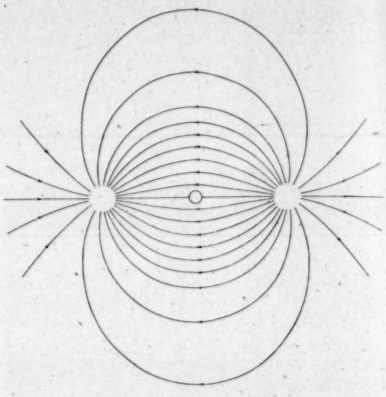


Fig. 1.

sie durch den infolge der Bewegung entstandenen zusätzlichen Teil des Potentials hervorgerufen werden. Man sieht, wie in der Nähe des Nullpunktes, wo das Ion mit der Ladung e_j anzunehmen ist, jenes Zusatzfeld homogen wird. Man bestätigt das und findet zugleich den Wert der dort herrschenden zusätzlichen Feldstärke, indem man das Zusatzpotential nach Potenzen von r entwickelt. Für das Gesamtpotential ψ folgt so:

$$\psi = \frac{e_j}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + \frac{\omega\varkappa}{6}\frac{e_j}{D}r\cos\vartheta + \cdots. \tag{17}$$

In der Nähe des Nullpunktes ist also das Zusatzpotential gleich

$$\frac{\omega\varkappa}{6}\frac{e_j}{D}r\cos\vartheta = \frac{\omega\varkappa}{6}\frac{e_j^2}{D}x$$

einer Feldstärke entsprechend vom Betrage

$$\mathfrak{E} = -\frac{\omega\varkappa}{6}\frac{e_j}{D}.$$

Die Kraft, welche also infolge der endlichen Relaxationszeit der Ionenatmosphäre auftritt, ist hiernach

$$e_j\mathfrak{E} = -\frac{\omega\varkappa}{6}\frac{e_j^2}{D}. \tag{18}$$

Sie ist erstens stets bremsend (wegen des negativen Vorzeichens) unabhängig vom Vorzeichen von e_j. Sie ist zweitens proportional der Geschwindigkeit v des bewegten Ions, denn ω ist nach (9) eine Abkürzung für den Ausdruck

$$\omega = \frac{\varrho v}{kT}.$$

Sie wirkt infolgedessen wie eine gewöhnliche Reibungskraft. Die in der Definition von ω

vorkommende mittlere Reibungskonstante ist nach (8) definiert durch

$$\varrho = \frac{\sum n_i e_i^2 \varrho_i}{\sum n_i e_i^2};$$

hat man also z. B. leicht bewegliche Ionen (ϱ_i klein), so ist auch ϱ klein, und die zusätzliche Reibungskraft wird gering. Das entspricht der Erwartung, denn leicht bewegliche Ionen werden kürzere Zeit brauchen um die Ionenatmosphäre zu bilden, die Abweichungen von der statischen Potentialverteilung werden also geringer ausfallen. Die Dielektrizitätskonstante D im Nenner von (18) mißt schließlich in bekannter Weise die im elektrischen Medium auftretende Verminderung der Kraftwirkung zwischen den Ladungen. Die weitere Figur 2

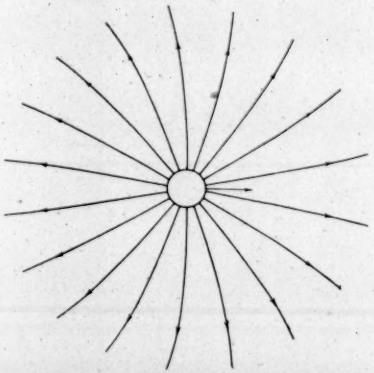


Fig. 2.

dient zur Veranschaulichung des Kraftlinienverlaufes des Gesamtfeldes. Im statischen Falle würden die Kraftlinien radial und geradlinig vom Ion ausstrahlen. Die Bewegung bewirkt, daß sie eine Krümmung bekommen, als ob sie der Bewegung des Ions nur mit einer gewissen Verzögerung folgen können.

Um eine Orientierung über die Größe der durch die Bewegung hervorgerufenen zusätzlichen Reibungskraft zu gewinnen, seien alle ϱ_i untereinander gleich angenommen. Dann ist die gewöhnliche Reibungskraft, welche das Ion in reinem Wasser erfahren würde, ϱv. Somit wird das Verhältnis der Zusatzkraft (18) zu dieser ursprünglichen Reibungskraft gleich

$$\frac{e_j^2 \varkappa}{6 D k T}.$$

Nimmt man ein einwertiges Ion an, so daß $e_j = \varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ und setzt (bei 0° C) $D = 88{,}23$, $T = 273$ und $k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$, so folgt für das Verhältnis

$$\frac{e_j^2 \varkappa}{6 D k T} = 1{,}17 \cdot 10^{-8} \varkappa.$$

Für eine Lösung von einem ein-einwertigen Salze mit der Konzentration γ in Mol pro Liter fanden wir früher die reziproke Länge

$$\varkappa = 0{,}326 \cdot 10^{8} \sqrt{\gamma};$$

in diesem Falle wäre also

$$\frac{e_j^2 \varkappa}{6 D k T} = 0{,}382 \cdot \sqrt{\gamma}.$$

Man sieht demnach, daß die infolge der endlichen Relaxationszeit auftretenden Zusatzkräfte verglichen mit den gewöhnlichen Kräften der Ionenreibung schon bei verhältnismäßig kleinen Konzentrationen wesentlich werden.

B. Elektrophoretische Kräfte.

§ 6. Die Bewegungsgleichungen für das Lösungsmittel.

Bekanntlich ist es mit gewisser Näherung gestattet, die Reibungskräfte, welche die Ionen bei ihrem Transport erfahren, so zu berechnen, als ob es kleine Kugeln wären, die sich in einer reibenden Flüssigkeit bewegen und dabei nach den makroskopischen Gesetzen der Hydrodynamik reibender Flüssigkeiten Strömungen erzeugen. Aus der auf diesem Wege berechneten Flüssigkeitsbewegung folgt dann das bekannte Stokessche Resultat, wonach die auftretende Reibungskraft gleich sei

$$6 \pi \eta b v,$$

wenn η den Reibungskoeffizienten und b den Radius der bewegten Kugel bedeutet. An dem Bilde der bewegten Kugel wollen wir anknüpfen, um festzustellen, ob und wie die Strömung der Flüssigkeit sich ändern wird, wenn Ionenladungen in ihr vorhanden sind. Von Interesse ist also für uns weniger das absolute Stokessche Resultat, als vielmehr die Änderungen, die infolge der Anwesenheit der Ionen an ihm anzubringen sein werden. Man kann natürlich bei der Kleinheit der Ionen sehr im Zweifel sein, ob die auf den Grundgleichungen der Hydrodynamik aufgebaute Rechnung noch anwendbar ist. Es scheint uns aber, daß jenem Zweifel kein allzu großes Gewicht beigelegt werden darf, wenn auch von vornherein klar ist, daß die Radien, welche man einzuführen hat, nur der Größenordnung nach den wirklichen Dimensionen der Ionen entsprechen werden. Die Anwendbarkeit der nachfolgenden Rechnungsweise auf die Beweglichkeit von Kolloidteilchen und deren Beeinflussung durch zugesetzte Elektrolyte dagegen würde von einem solchen Einwande unberührt bleiben.

Das Ion mit der Ladung e_j, angesehen als Kugel vom Radius b, bewege sich in der

x-Richtung eines Koordinatensystems mit der Geschwindigkeit v. Es wird seine Ionenatmosphäre mitnehmen, in der die Elektrizität im Mittel mit einer gewissen Dichte verteilt ist, welche aus einem Potential ψ ableitbar ist. Für dieses Potential machen wir den Ansatz

$$\psi = \frac{e_j}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}; \tag{19}$$

ψ ist also der für den statischen Fall und in der Grenze für große Verdünnung früher angegebene, der Gleichung

$$\Delta\psi - \varkappa^2\psi = 0 \tag{20}$$

genügende Ansatz. Die Bewegung des Ions mit der Geschwindigkeit v findet statt unter Einwirkung der den Strom erzeugenden elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$, die nur in der x-Richtung eine Komponente, nämlich $\mathfrak{E}_x = X$ haben soll. Der Unterschied gegen den Stokesschen Fall beruht dann darauf, daß nunmehr in jedem Volumelement der Flüssigkeit eine der Ionenatmosphäre entsprechende elektrische Ladung vorhanden ist, so daß die äußere Feldstärke $\mathfrak{E}$ eine Volumkraft erzeugt, welche das Strömungsbild abändern wird. Da die Ladung in der Atmosphäre dem Ion entgegengesetzt ist, folgt sofort, daß die Strömung sich so ändern wird, daß die Reibung vermehrt wird. Nach der Poissonschen Gleichung ist die Dichte der Elektrizität

$$-\frac{D}{4\pi}\Delta\psi,$$

so daß die Volumkraft den Wert hat

$$\mathfrak{F} = -\frac{D\mathfrak{E}}{4\pi}\Delta\psi = -\frac{D\mathfrak{E}}{4\pi}\varkappa^2\psi. \tag{21}$$

Im Abschnitte I wurde auseinandergesetzt, daß das Potential um das bewegte Ion nicht mehr genau durch (19) dargestellt wird. Wenn wir trotzdem mit (19) rechnen, so geschieht das, weil wir im Sinne der Einleitung nur den Grenzfall sehr verdünnter Lösungen betrachten. Aus demselben Grunde ist es möglich, das Problem so zu zerlegen, wie das in den Abschnitten A und B geschieht. Genau genommen hätte man die Flüssigkeitsströmung (wie schon in A angedeutet) bei der Bestimmung der Verteilungsfunktion, und die noch zu bestimmende Verteilungsfunktion, bzw. das Potential bei der Bestimmung der Flüssigkeitsströmung zu berücksichtigen. Dementsprechend bilden streng genommen die nachfolgenden Gleichungen mit den früheren ein System, das als Ganzes zu behandeln ist. Der Zerfall in zwei getrennte Systeme ist nur eine Folge unserer Beschränkung auf kleine Konzentrationen.

Es sei nun die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsströmung $\mathfrak{v}$, dann lauten nach Stokes die hydrodynamischen Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \eta\,\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{v} &= -\mathrm{grad}\,p + \mathfrak{F}, \\ \mathrm{div}\,\mathfrak{v} &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

wobei $\mathfrak{F}$ nach (21) und (19) einzusetzen ist und p den Druck bedeutet.

Unser Ziel ist zunächst die Bestimmung der Flüssigkeitsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ als Funktion des Ortes, und zwar wollen wir das Problem lösen unter der Annahme, daß die Ionenkugel ruht und die Flüssigkeit in großer Entfernung eine Geschwindigkeit $-v$ in der x-Richtung hat. Den wirklichen Fall bekommt man dann einfach durch Überlagerung einer konstanten Geschwindigkeit $+v$ in der x-Richtung, wodurch aber die Strömung relativ zur Ionenkugel betrachtet keine Änderung erfährt. Nachdem die Geschwindigkeitsverteilung bekannt ist, werden dann die Spannungen an der Oberfläche der Kugel gerechnet und aus diesen Spannungen auf die Kraft geschlossen, welche das Ion erfährt.

Man bemerkt, daß das ganze Problem ähnlich angesetzt ist, wie das von H. v. Helmholtz schon geschah, als er die Erscheinungen der Elektrophorese berechnete. Ein Unterschied besteht nur insofern, als wir die Konstitution der Ionenatmosphäre, die der Helmholtzschen Doppelschicht entspricht, im Hinblick auf Dicke und Elektrizitätsverteilung durch das Potential ψ im einzelnen bestimmen.

§ 7. Allgemeine Form der Geschwindigkeits- und Druck-Verteilung.

Bilden wir zunächst die div. der ersten Gleichung von (22), so folgt mit Rücksicht auf (21) und die über die Richtung von $\mathfrak{F}$ gemachte Annahme

$$\Delta p = \mathrm{div}\,\mathfrak{F} = -\frac{DX}{4\pi}\Delta\frac{\partial\psi}{\partial x}. \tag{23}$$

Eine spezielle Lösung ist

$$p = -\frac{DX}{4\pi}\frac{\partial\psi}{\partial x},$$

zu der noch eine beliebige Lösung von

$$\Delta p = 0$$

hinzuzufügen ist. Wir führen nunmehr Polarkoordinaten ein, gemäß nebenstehender Fig. 3 und machen den Ansatz:

$$\begin{aligned} p = &\left(A_0 + \frac{B_0}{r}\right) + \\ &+ \left(A_1 r + \frac{B_1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi}\frac{d\psi}{dr}\right)\cos\vartheta, \end{aligned} \tag{24}$$

in welchem A_0, B_0, A_1, B_1 beliebige Konstanten darstellen und

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = \frac{d\psi}{dr}\cos\vartheta$$

gesetzt wurde.

Nunmehr bilden wir die rot. der ersten Gleichung von (22) und richten zunächst unser Augenmerk auf die Wirbelstärke

$$\mathfrak{w} = \operatorname{rot} \mathfrak{v}. \tag{25}$$

Wir erhalten zur Bestimmung von $\mathfrak{w}$:

$$\eta \operatorname{rot}\operatorname{rot} \mathfrak{w} = \operatorname{rot} \mathfrak{F}. \tag{26}$$

Den Voraussetzungen des Problems entsprechend ist die Strömung in jeder Meridianebene, welche durch die x-Achse hindurchgeht, die gleiche. Es ist also $\mathfrak{v}_r$ und $\mathfrak{v}_\vartheta$ vorhanden, während $\mathfrak{v}_\varphi = 0$ ist. Da aber allgemein die 3 Komponenten von $\mathfrak{w}$ in der r-, ϑ- und φ-Richtung nach (25) explizite zu bestimmen sind mittels der Gleichungen

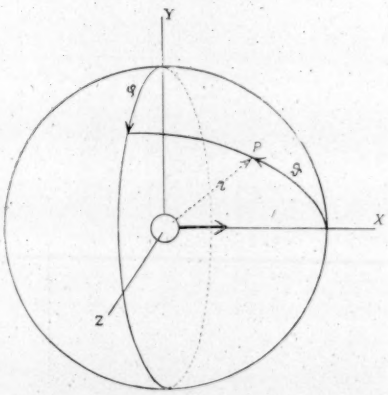


Fig. 3.

$$\mathfrak{w}_r = \frac{1}{r \sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin\vartheta \mathfrak{v}_\varphi - \frac{1}{r \sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathfrak{v}_\vartheta,$$

$$\mathfrak{w}_\vartheta = \frac{1}{r \sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathfrak{v}_r - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \mathfrak{v}_\varphi,$$

$$\mathfrak{w}_\varphi = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \mathfrak{v}_\vartheta - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \mathfrak{v}_r,$$

so gibt es nur eine Komponente von $\mathfrak{w}$ in der φ-Richtung (die Wirbellinien bilden Kreise um die x-Achse) d. h.

$$\mathfrak{w}_r = 0, \qquad \mathfrak{w}_\vartheta = 0, \qquad \mathfrak{w}_\varphi = w_\varphi.$$

Nun ist aus dem Vektor $\mathfrak{w}$ der Vektor rot rot $\mathfrak{w}$ zu bilden, und dieser hat, wie man sich leicht überzeugt, wieder nur eine φ-Komponente, die sich ergibt zu

$$(\operatorname{rot}\operatorname{rot} \mathfrak{w})_\varphi = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \mathfrak{w}_\varphi - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin\vartheta \mathfrak{w}_\varphi.$$

Ähnlich hat, da $\mathfrak{F}$ in der X-Richtung gerichtet ist, auch rot $\mathfrak{F}$ nur eine φ-Komponente vom Betrage

$$\operatorname{rot}_\varphi \mathfrak{F} = -\varkappa^2 \frac{DX}{4\pi} \sin\vartheta \frac{d\psi}{dr}.$$

Die einzig vorhandene φ-Komponente der Wirbelstärke $\mathfrak{w}$ muß also der Gleichung genügen

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \mathfrak{w}_\varphi + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin\vartheta \mathfrak{w}_\varphi = -\varkappa^2 \frac{DX}{4\pi\eta} \sin\vartheta \frac{d\psi}{dr}. \tag{27}$$

Setzt man nun $\mathfrak{w}_\varphi$ proportional $\sin\vartheta$ und beachtet die Differentialgleichung, der ψ genügt, so erhält man ohne weiteres die Lösung

$$\mathfrak{w}_\varphi = \left(C_1 r + \frac{D_1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi\eta} \frac{d\psi}{dr}\right) \sin\vartheta, \tag{28}$$

wobei C_1 und D_1 noch zu bestimmende Konstanten bedeuten.

Die beiden Resultate (24) für den Druck und (28) für die Wirbelstärke sind erhalten worden an Hand der Grundgleichungen (22), nachdem diese in geeigneter Weise (durch div- und rot-Bildung) differenziert wurden. Es müssen daher nunmehr $\mathfrak{w}_\varphi$ und p in die undifferenzierte Grundgleichung eingetragen werden, um zu sehen, ob die Angaben miteinander verträglich sind, bzw. welche Beziehungen zwischen den Konstanten A_0, B_0, A_1, B_1, C_1, D_1 bestehen müssen, damit das der Fall ist.

Die Gleichung

$$\eta \operatorname{r\ddot{o}t}\operatorname{rot} \mathfrak{v} = -\operatorname{grad} p + \mathfrak{F} = -\operatorname{grad} p - \frac{D\mathfrak{E}}{4\pi} \varkappa^2 \psi$$

zerfällt in 3 Komponentengleichungen für die r-, die ϑ-, und die φ-Richtung. Man stellt fest, daß die dritte auf die φ-Richtung sich beziehende Gleichung die Form $0 = 0$ annimmt, dem Umstande entsprechend, daß $\mathfrak{E}$ nur die Komponenten $\mathfrak{E}_r$ und $\mathfrak{E}_\vartheta$ besitzt. Die zwei ersten Gleichungen lauten

$$\left.\begin{aligned}
&\left(2\eta C_1 + 2\eta \frac{D_1}{r^3} - \frac{DX}{4\pi} \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr}\right) \cos\vartheta = \\
&= \frac{B_0}{r^2} + \left(-A_1 + \frac{2B_1}{r^3} + \right. \\
&\left. + \frac{DX}{4\pi} \frac{d^2\psi}{dr^2}\right) \cos\vartheta - \frac{DX}{4\pi} \varkappa^2 \psi \cos\vartheta, \\
&\left(-2\eta C_1 + \eta \frac{D_1}{r^3} + \frac{DX}{4\pi} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} r \frac{d\psi}{dr}\right) \sin\vartheta = \\
&= \left(A_1 + \frac{B_1}{r^3} - \frac{DX}{4\pi} \frac{1}{r} \frac{d\psi}{dr}\right) \sin\vartheta + \\
&+ \frac{DX}{4\pi} \varkappa^2 \psi \sin\vartheta.
\end{aligned}\right| \tag{29}$$

Man schließt also

$$B_0 = 0, \quad A_1 + 2\eta C_1 = 0, \quad B_1 - \eta D_1 = 0,$$

oder

$$B_0 = 0, \quad C_1 = -\frac{A_1}{2\eta}, \quad D_1 = \frac{B_1}{\eta}, \tag{30}$$

während die mit X behafteten Glieder sich in der Tat gegenseitig fortheben mit Rücksicht auf die für ψ geltende Differentialgleichung. Zusammenfassend wird also nach (24) und (28) unter Benutzung von (30)

$$\left.\begin{aligned} p &= A_0 + \left(A_1 r + \frac{B_1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi}\frac{d\psi}{dr}\right)\cos\vartheta, \\ \mathfrak{w}_r &= 0, \\ \mathfrak{w}_\vartheta &= 0, \\ \mathfrak{w}_\varphi &= \left(-\frac{A_1}{2\eta} r + \frac{B_1}{\eta}\frac{1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi\eta}\frac{d\psi}{dr}\right)\sin\vartheta. \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Es erübrigt nun noch von dem für die Wirbelstärke $\mathfrak{w} = \mathrm{rot}\,\mathfrak{v}$ erhaltenen Ausdruck auf die Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ selber zurückzuschließen, natürlich unter Berücksichtigung der Inkompressibilitätsbedingung $\mathrm{div}\,\mathfrak{v} = 0$. Explizite lauten die beiden in Betracht kommenden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{w}_\varphi &= \mathrm{rot}_\varphi \mathfrak{v} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} r\mathfrak{v}_\vartheta - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\mathfrak{v}_r = \\ &= \left(-\frac{A_1}{2\eta} r + \frac{B_1}{\eta}\frac{1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi\eta}\frac{d\psi}{dr}\right)\sin\vartheta, \\ \mathrm{div}\,\mathfrak{v} &= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} r^2\mathfrak{v}_r + \frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\,\mathfrak{v}_\vartheta = 0. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Setzt man nunmehr

$$\mathfrak{v}_r = R_1\cos\vartheta, \qquad \mathfrak{v}_\vartheta = R_2\sin\vartheta, \tag{33}$$

wobei R_1 und R_2 zwei noch zu bestimmende Funktionen von r allein bedeuten, dann kommt statt (32)

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{r}\frac{d}{dr} r R_2 + \frac{R_1}{r} &= -\frac{A_1}{2\eta} r + \frac{B_1}{\eta}\frac{1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi\eta}\frac{d\psi}{dr}, \\ \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr} r^2 R_1 + 2\frac{R_2}{r} &= 0. \end{aligned}\right\}$$

Indem man aber $r^2 R_1$ und $r R_2$ als gesuchte Funktionen ansieht, kann man dieses System auch durch das folgende ersetzen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2}{dr^2}(r^2 R_1) - \frac{2}{r^2}(r^2 R_1) &= \\ = \frac{A_1}{\eta} r^2 - 2\frac{B_1}{\eta}\frac{1}{r} + \frac{DX}{2\pi\eta} r\frac{d\psi}{dr}, \\ (r R_2) + \frac{1}{2}\frac{d}{dr}(r^2 R_1) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Die dem rechten Gliede entsprechende Lösung der ersten Gleichung von (33) hat die Form

$$r^2 R_1 = \frac{A_1}{\eta}\frac{r^4}{10} + \frac{B_1}{\eta} r + \frac{DX}{2\pi\eta x^2} r\frac{d\psi}{dr},$$

die Richtigkeit des letzten mit X proportionalen Gliedes folgt ohne Mühe mit Rücksicht auf die Differentialgleichung, welche ψ befriedigt. Zu diesem Resultat kann noch eine Lösung der homogenen Gleichung hinzugefügt werden, so daß man im ganzen erhält:

$$r^2 R_1 = \frac{A_1}{\eta}\frac{r^4}{10} + \frac{B_1}{\eta} r + A_3 r^2 + B_3\frac{1}{r} + \frac{DX}{2\pi\eta x^2} r\frac{d\psi}{dr}$$

unter Einführung der zwei neuen Konstanten A_3 und B_3. Die zweite Gleichung von (33) liefert sofort

$$r R_2 = -\frac{A_1}{2\eta}\frac{2}{5} r^3 - \frac{B_1}{2\eta} - A_3 r + \frac{B_3}{2}\frac{1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi\eta x^2}\frac{d}{dr} r\frac{d\psi}{dr}.$$

Berücksichtigt man nun die Formulierung des Ansatzes (33) und entnimmt p aus (31), so hat sich schließlich folgende den hydrodynamischen Gleichungen genügende Geschwindigkeits- und Druckverteilung ergeben

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{v}_r &= \left[\frac{A_1}{\eta}\frac{r^2}{10} + \frac{B_1}{\eta}\frac{1}{r} + A_3 + B_3\frac{1}{r^3} + \frac{DX}{2\pi\eta x^2}\frac{1}{r}\frac{d\varphi}{dr}\right]\cos\vartheta \\ \mathfrak{v}_\vartheta &= \left[-\frac{A_1}{\eta}\frac{r^2}{5} - \frac{B_1}{2\eta}\frac{1}{r} - A_3 + \frac{B_3}{2}\frac{1}{r^3} - \frac{DX}{4\pi\eta x^2}\frac{1}{r}\frac{d}{dr} r\frac{d\varphi}{dr}\right]\sin\vartheta, \\ \mathfrak{v}_\varphi &= 0 \\ p &= A_0 + \left[A_1 r + \frac{B_1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi}\frac{d\psi}{dr}\right]\cos\vartheta. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

§ 8. Erfüllung der Grenzbedingungen. Übertragene Gesamtkraft.

Unserer Annahme nach soll die Geschwindigkeit in großer Entfernung parallel der x-Achse gerichtet sein und den Betrag $-v$ haben. Das bedeutet, daß $\mathfrak{v}_r$ und $\mathfrak{v}_\vartheta$ sich asymptotisch ergeben sollen zu

$$\mathfrak{v}_r = -v\cos\vartheta, \qquad \mathfrak{v}_\vartheta = v\sin\vartheta.$$

Der Vergleich mit (35) zeigt, daß demnach

$$A_1 = 0 \quad \text{und} \quad A_3 = -v$$

zu setzen ist. Nunmehr sind, abgesehen von A_0, einer Konstanten, die nur für die absolute Bestimmung des Druckes maßgebend ist und deshalb ohne Beschränkung gleich 0 gesetzt werden darf, noch B_1 und B_3 beliebig wählbar. Sie werden bestimmt durch die Bedingung, daß an der Kugeloberfläche (Radius b) sowohl $\mathfrak{v}_r$, wie $\mathfrak{v}_\vartheta$ verschwinden müssen und ergeben sich also aus den beiden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{B_1}{\eta}\frac{2}{b}+B_3\left(\frac{2}{b}\right)^3= \\ &\quad=v-\frac{DX}{2\pi\eta\varkappa^2}\left(\frac{1}{r}\frac{d\psi}{dr}\right)_{r=b}, \\ &\frac{B_1}{\eta}\frac{2}{b}-B_3\left(\frac{2}{b}\right)^3= \\ &\quad=2v-\frac{DX}{2\pi\eta\varkappa^2}\left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}r\frac{d\psi}{dr}\right)_{r=b}. \end{aligned}\right| \quad (36)$$

Man findet unter Berücksichtigung der Differentialgleichung für ψ:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{B_1}{\eta}\frac{2}{b}=+\frac{3}{2}v-\frac{DX}{4\pi\eta}(\psi)_{r=b} \\ &B_3\left(\frac{2}{b}\right)^3=-\frac{1}{2}v+\frac{DX}{4\pi\eta}\left(\frac{d^2\psi}{d(\varkappa r)^2}\right)_{r=b}. \end{aligned}\right| \quad (36')$$

Damit sind die gesamten verfügbaren Konstanten bestimmt, und es können nunmehr die Spannungen berechnet werden, welche durch irgendein Flächenelement hindurch übertragen werden. Die auf die Kugel übertragene Kraft wird in der x-Richtung gerichtet sein, sie wird übertragen durch die Oberflächenelemente der Kugel, deren Normale stets r ist. Wir suchen deshalb die Spannungskomponenten, welche nach der üblichen Bezeichnungsweise mit p_{rx} bezeichnet werden.

Es ist

$$p_{rx}=p_{xx}\frac{x}{r}+p_{yx}\frac{y}{r}+p_{zx}\frac{z}{r};$$

weiter ist

$$p_{xx}=-p+2\eta\frac{\partial v_x}{\partial x},$$

$$p_{yx}=\eta\left(\frac{\partial v_y}{\partial x}+\frac{\partial v_x}{\partial y}\right),$$

$$p_{zx}=\eta\left(\frac{\partial v_z}{\partial x}+\frac{\partial v_x}{\partial z}\right);$$

und schließlich

$$v_x=v_r\cos\vartheta-v_\vartheta\sin\vartheta,$$

$$v_y=(v_r\sin\vartheta+v_\vartheta\cos\vartheta)\cos\varphi,$$

$$v_z=(v_r\sin\vartheta+v_\vartheta\cos\vartheta)\sin\varphi.$$

Man kann also mit Hilfe einer etwas längeren aber elementaren Rechnung p_{rx} auf Grund der in (35) für v und p angegebenen Ausdrücke bestimmen. So ergibt sich mit $A_0=0$ und Mitbenutzung der Differentialgleichung für ψ:

$$\left.\begin{aligned} p_{rx}=&\left[\left(B_3\frac{3}{r^4}+\frac{DX}{4\pi\eta\varkappa^2}\frac{d^3\psi}{dr^3}\right)-\right. \\ &-\left(\frac{B_1}{\eta}\frac{3}{r^2}+B_3\frac{9}{r^4}-\frac{6DX}{4\pi\eta\varkappa^2}\left(\frac{1}{r}\frac{d^2\psi}{dr^2}-\right.\right. \\ &\left.\left.\left.-\frac{1}{r^2}\frac{d\psi}{dr}\right)\right)\cos^2\vartheta\right]. \end{aligned}\right| \quad (37)$$

Die auf eine Kugel vom Radius r übertragene Kraft in der x-Richtung folgt durch Integration von p_{rx} über die Kugeloberfläche mit dem Flächenelement $d\sigma$ und liefert

$$\int p_{rx}d\sigma=4\pi\eta\left[-\frac{B_1}{\eta}+\frac{DX}{4\pi\eta}r^2\frac{d\psi}{dr}\right]. \quad (38)$$

Jetzt kann der Wert der Konstanten B_1 aus (36′) eingetragen und $r=b$ gesetzt werden. Man findet so

$$\int p_{rx}d\sigma=-6\pi\eta vb+DXb\left[\frac{d}{dr}(r\psi)\right]_{r=b}. \quad (38')$$

Schließlich kann nun noch der früher bestimmte Ausdruck für das Potential ψ um ein Ion mit der Ladung e_j:

$$\psi=\frac{e_j}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r},$$

welcher für kleine Konzentrationen richtig ist, benutzt werden zur endgültigen Ausrechnung. So ergibt sich für die auf das Ion vom Radius b in der x-Richtung übertragene Kraft K_x:

$$K_x=-6\pi\eta vb-e_jX\varkappa b. \quad (39)$$

Man sieht somit, wie zu der Stokesschen Kraft

$$6\pi\eta vb$$

eine von der Elektrophorese herrührende Zusatzkraft auftritt, welche mit zunehmendem $\varkappa$, d. h. zunehmender Konzentration ebenfalls zunimmt. Das Verhältnis dieser Zusatzkraft zu der im reinen Lösungsmittel an dem Ion angreifenden Kraft e_jX beträgt

$$\varkappa b,$$

ist also gleich dem Verhältnis vom Ionenradius zur mittleren Dicke der Ionenatmosphäre. Für eine wässerige Lösung von einem ein-einwertigen Salze z. B. fanden wir früher

$$\varkappa=0{,}326\cdot10^8\sqrt{\gamma},$$

wobei γ die Konzentration in Mol pro Liter ist, somit kann in diesem Falle jenes Verhältnis berechnet werden zu

$$\varkappa b=0{,}326\cdot10^8 b\sqrt{\gamma}$$

und da b von der Ordnung 10^{-8} cm ist, so sieht man, daß auch die elektrophoretischen Kräfte, wie die früheren Ionenkräfte schon bei kleinen Konzentrationen ins Gewicht fallen. In dem Umstande, daß beide Kräfte der zweiten Wurzel aus der Konzentration proportional sind (sofern man sich auf den Grenzfall kleiner Konzentrationen beschränkt) hat man den Grund zu sehen, warum auch bei der Leitfähigkeit jene zweite Wurzel eine Rolle spielt. Daß aber die Kräfte jene Proportionalität zeigen, beruht darauf, daß die Dicke der Ionenatmosphäre der zweiten Wurzel aus der Konzentration umgekehrt proportional ist und dieses schließlich war eine Folge des quadratischen Abstandsgesetzes von Coulomb, das die gegenseitige Kraftwirkung der Ionen regelt.

C. Leitfähigkeit.

§ 9. Der Leitfähigkeitskoeffizient.

Die äußere Feldstärke X wirke in der x-Richtung auf ein Ion mit der Ladung e_i. Dieses ist enthalten in einer Lösung, in welcher jedes cm³

$$n_1, \cdots \quad n_i, \cdots \quad n_s$$

Ionen[1]) enthält mit den Ladungen

$$e_1, \cdots \quad e_i, \cdots \quad e_s.$$

Infolge der endlichen Relaxationszeit, welche die bei dem Transport des Ions stets neu zu bildende Ionenatmosphäre beansprucht, kommt zu der Kraft $e_i X$ nach (18) der Betrag

$$-\frac{\omega_i \varkappa}{6}\frac{e_i^2}{D}$$

hinzu. Die Gesamtkraft

$$e_i X - \frac{\omega_i \varkappa}{6}\frac{e_i^2}{D} \tag{40}$$

sucht das Ion in Bewegung zu setzen und verursacht eine solche Geschwindigkeit, daß der gesamten Reibungskraft das Gleichgewicht gehalten wird. Die gesamte Reibungskraft aber ist infolge elektrophoretischer Wirkungen größer als die nach der Stokesschen Formel zu berechnende, und zwar ist sie nach (39) gleich

$$-6\pi\eta b_i v_i - e_i X \varkappa b_i, \tag{41}$$

wenn die Geschwindigkeit des Ions jetzt mit v_i und sein Radius mit b_i bezeichnet wird. Sie bestimmt sich aus der Bedingung, daß die Gesamtkraft Null ist, d. h. also aus der Gleichung

$$e_i X - \frac{\omega_i \varkappa}{6}\frac{e_i^2}{D} - 6\pi\eta b_i v_i - e_i X \varkappa b_i = 0. \tag{42}$$

Dabei ist nach Abschnitt A die Größe ω_i eine Abkürzung für

$$\omega_i = \frac{\varrho v_i}{kT},$$

es ist weiter die mittlere Reibungskonstante ϱ aus den einzelnen Reibungskonstanten ϱ_i zusammengesetzt nach der Formel

$$\varrho = \frac{\Sigma n_i e_i^2 \varrho_i}{\Sigma n_i e_i^2}, \tag{43}$$

während schließlich $\varkappa$ die frühere Bedeutung hat, wonach

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT}\Sigma n_i e_i^2. \tag{44}$$

Für unendliche kleine Konzentration wird $\varkappa = 0$, dann wäre also

$$e_i X - 6\pi\eta b_i v_i = 0,$$

so daß die Geschwindigkeit zu berechnen ist nach der üblichen Gleichung, in der wegen der eingeführten Bedeutung von ϱ_i

$$6\pi\eta b_i = \varrho_i$$

gesetzt werden kann. Berücksichtigt man dies, so folgt aus (42) in zweiter Näherung, d. h. für endliche Konzentrationen

$$v_i = \frac{e_i X}{\varrho_i}\left[1 - \frac{\varrho}{\varrho_i}\frac{e_i^2 \varkappa}{6 DkT} - b_i \varkappa\right]. \tag{45}$$

Nun ist aber bekanntlich die spezifische Leitfähigkeit λ (im elektrostatischen System) bestimmt durch die Formel

$$\lambda = \frac{1}{X}\Sigma n_i e_i v_i,$$

unter Benutzung von (45) folgt also:

$$\lambda = \Sigma\frac{n_i e_i^2}{\varrho_i} - \varkappa\left[\Sigma\frac{n_i e_i^4}{6 DkT}\frac{\varrho}{\varrho_i^2} + \Sigma\frac{n_i e_i^3}{\varrho_i} b_i\right]. \tag{46}$$

Die spezifische Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung sei λ_0 genannt, dann ist

$$\lambda_0 = \Sigma\frac{n_i e_i^2}{\varrho_i}.$$

Weiter werde der Leitfähigkeitskoeffizient f_λ definiert durch den Ansatz

$$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0} = f_\lambda,$$

so daß er wie üblich die relative Änderung der Leitfähigkeit bei zunehmender Konzentration mißt. Berücksichtigt man dann die Definitionsgleichungen (43) und (44) für das mittlere ϱ und für $\varkappa$ und schreibt für den Summationsindex durchweg i statt j, dann folgt

$$1 - f_\lambda = \sqrt{\frac{4\pi}{DkT}\Sigma n_i e_i^2}\left[\frac{\Sigma n_i e_i^2 \varrho_i}{\Sigma n_i e_i^2} - \frac{\Sigma\frac{n_i e_i^4}{6 DkT}\frac{1}{\varrho_i^2}}{\Sigma\frac{n_i e_i^2}{\varrho_i}} + \frac{\Sigma\frac{n_i e_i^2}{\varrho_i} b_i}{\Sigma\frac{n_i e_i^2}{\varrho_i}}\right]. \tag{47}$$

In (47) ist noch keine Voraussetzung gemacht über die besondere Art der gelösten Stoffe, die Formel ist also z. B. auch auf Gemische anwendbar. Nun liegt aber vielfach der Fall vor, daß von einem einzelnen Salz n Moleküle im ccm gelöst sind. Wenn weiter jedes dieser Moleküle zerfällt in

$$\nu_1, \cdots \quad \nu_{i_1}, \cdots \quad \nu_s$$

Ionen mit den Wertigkeiten

$$z_1, \cdots \quad z_i, \cdots \quad z_s,$$

und die Ladung eines Elektrons mit ε bezeichnet wird, so nimmt in diesem Spezialfalle (47) die Form an

$$1 - f_\lambda = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\nu n}\left[\frac{\varepsilon^2}{6 DkT} w_1 + b w_2\right]. \tag{48}$$

[1]) Im Abschnitt A haben wir dieselben Größen mit n_i bezeichnet; im folgenden können wir aber ohne Zweideutigkeit den Strich fortlassen.

Dabei ist

$$\nu = \Sigma \nu_i \qquad (48')$$

gesetzt, bedeutet also die Gesamtzahl der Ionen, in welche ein Molekül zerfällt, während w_1 und w_2 Zahlen sind, welche wir als Wertigkeitsfaktoren bezeichnen wollen, definiert durch die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} w_1 &= \frac{\Sigma \nu_i z_i^2 \varrho_i}{\sqrt{\nu \Sigma \nu_i z_i^2}} \cdot \frac{\Sigma \frac{\nu_i z_i^4}{\varrho_i^2}}{\Sigma \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i}}, \\ w_2 &= \sqrt{\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\nu}}. \end{aligned}\right\} \qquad (48'')$$

Außerdem ist an Stelle der Ionendurchmesser b_i ein mittlerer Durchmesser b eingeführt mittels der Definitionsformel

$$b = \frac{\Sigma \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i} b_i}{\Sigma \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i}}. \qquad (48''')$$

§ 10. Diskussion des Leitfähigkeitskoeffizienten.

Nach (48) ist $1 - f_\lambda$ proportional $\sqrt{n}$, d. h. proportional der zweiten Wurzel aus der Konzentration. Die Theorie bestätigt also das schon in der Einleitung hervorgehobene Kohlrauschsche Gesetz.

Zweitens zeigt (48), daß $1 - f_\lambda$ mit der Dielektrizitätskonstante D des Lösungsmittels verknüpft ist. Die Abhängigkeit ist keine ganz einfache, da der Ausdruck von $1 - f_\lambda$ sich aus zwei Summanden zusammensetzt, von denen der eine proportional $D^{-3/2}$ und der andere proportional $D^{-1/2}$ ist. Hier können wir nur feststellen, daß die Theorie bei gegebener Konzentration um so größere Abweichungen von der Grenzleitfähigkeit verlangt, je kleiner die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. Das aber steht qualitativ in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befunde von Walden, dessen Regel aber erst im Abschnitte D eingehender besprochen wird.

Hat man wässerige Lösungen und bezieht sich auf 18° C, dann ist nach der Drudeschen Formel[1]) allgemein (t = Temperatur °C)

$$D = 88{,}23 - 0{,}4044\, t + 0{,}001035\, t^2,$$

aus welcher für 18° C folgt

$$D = 81{,}29.$$

Setzt man weiter $\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$, $k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$, $T = 291$, und nennt man die Konzentration des Salzes in Mol/Liter γ, so daß

$$n = 6{,}06 \cdot 10^{20}\, \gamma$$

dann können die Faktoren in (48) berechnet werden und man erhält für wässerige Lösungen:

$$1 - f_\lambda = [0{,}278\, w_1 + 0{,}233 \cdot 10^8\, b w_2] \sqrt{\nu \gamma}. \qquad (49)$$

Es ist nun interessant, den Leitfähigkeitskoeffizienten f_λ zu vergleichen mit dem früher gefundenen osmotischen Koeffizienten f_0. Bezogen auf Wasser von 18° C findet man nach den früheren Angaben

$$1 - f_0 = 0{,}278\, w \sqrt{\nu \gamma}, \qquad (50)$$

wobei der für den osmotischen Koeffizienten maßgebende Wertigkeitsfaktor sich ergab zu

$$w = \left(\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\nu}\right). \qquad (50')$$

Man sieht also, daß tatsächlich zwischen f_λ und f_0 ein Zusammenhang besteht, aber derselbe ist nicht einfach und vor allem besteht keine Möglichkeit, aus f_λ anders als der Größenordnung nach auf f_0 zu schließen. Die zwei Gründe, welche das verhindern, bestehen darin, daß erstens der Wertigkeitsfaktor w in f_0 tatsächlich mit Hilfe der Wertigkeiten allein bestimmt werden kann, während der Wertigkeitsfaktor w_1 in f_λ nach (48″) noch die Verhältnisse der Beweglichkeiten enthält. Zweitens ist, wie z. B. (49) zeigt, zur Berechnung von f_λ noch die Kenntnis des mittleren Ionendurchmessers b nötig, was dann, wenn man etwa die aus der Stokesschen Formel zu schließende Beziehung

$$\varrho_i = 6 \pi \eta b_i$$

für richtig ansieht, wieder darauf hinaus läuft, daß auch für die Berechnung des zweiten Gliedes in f_λ die Beweglichkeiten maßgebend sind. Wir glauben, daß es übrigens vom physikalischen Standpunkte aus von vornherein naheliegend ist, die gegenteilige Behauptung von Ghosh, wonach f_0 und f_λ sich gegenseitig in ihrer Größe ohne weiteres bedingen, für unwahrscheinlich zu halten.

Der charakteristische Unterschied zwischen dem Verhalten von f_0 und f_λ kann auch folgendermaßen beleuchtet werden. Da der Ausdruck für f_0 nur die Zerfallszahlen ν_i und die Wertigkeiten z_i enthält, müssen alle Salze, welche ähnlich zerfallen, in der Grenze für kleine Konzentrationen dieselben Abweichungen vom klassisch berechneten osmotischen Druck ergeben. Dagegen müssen, da f_λ außerdem noch die Beweglichkeiten enthält, die Abweichungen der Leitfähigkeit von ihrem Grenzwerte, selbst in der Grenze für kleine Konzentrationen und bei ähnlich zerfallenden Salzen, noch individuelle Unterschiede aufweisen. Im Abschnitte D werden wir an Hand der experimentellen Daten zeigen können, daß dem in der Tat so ist und die gegenteilige Behauptung der Ghoshschen Theorie sich praktisch ebenfalls nicht bewahrheitet.

1) P. Drude, Ann. d. Phys. **9**, 61, 1896.

Es seien jetzt noch einige Daten für die Wertigkeitsfaktoren w_1 und w_2 zusammengestellt, und zwar für die 3 Salztypen KCl, K_2SO_4 und $MgSO_4$. Die folgende Tabelle I enthält die Angaben für w_2.

Tabelle I.

Salztypus	w_2
KCl	$\sqrt{1} = 1$
K_2SO_4 . . .	$\sqrt{2} = 1{,}414$
$MgSO_4$ . . .	$\sqrt{4} = 2$

Der Wertigkeitsfaktor w_1 ist noch eine Funktion der Beweglichkeiten und zwar enthält er, wie sofort ersichtlich, nur ihre Verhältnisse.

a) Für ein-einwertige Salze (vom Typus KCl) wird

$$w_1 = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} \frac{\frac{1}{\varrho_1^2} + \frac{1}{\varrho_2^2}}{\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}}. \qquad (51)$$

Setzt man noch

$$\sigma_1 = \frac{\varrho_1}{\varrho_1 + \varrho_2}, \quad \sigma_2 = \frac{\varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2}, \qquad (52)$$

so daß

$$\sigma_1 + \sigma_2 = 1$$

und die σ reine Zahlen sind, dann wird

$$w_1 = \frac{1}{2} \frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{\sigma_1 \sigma_2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right). \qquad (53)$$

Bei gleichen Reibungskonstanten ist $\sigma_1 = \sigma_2$ und w_1 wird gleich 1. Sind die Reibungskonstanten verschieden, dann ist $w_1 > 1$. Je verschiedener die Beweglichkeiten sind, um so größer wird also das erste Glied in $1 - f_\lambda$. Über die Werte von w_1 bei verschiedenen Verhältnissen σ orientiert Tabelle II für ein-einwertige Salze.

Tabelle II.

Typus KCl.

σ_1	σ_2	w_1
0,1	0,9	4,55
0,2	0,8	2,12
0,3	0,7	1,38
0,4	0,6	1,08
0,5	0,5	1
0,6	0,4	1 08
0,7	0,3	1,38
0,8	0,2	2,12
0,9	0,1	4,55

Das Minimum wird erreicht für $\varrho_1 = \varrho_2$.

b) Für zwei-einwertige Salze (vom Typus K_2SO_4) ergibt sich in ähnlicher Weise

$$\left.\begin{aligned} w_1 &= \frac{2\varrho_1 + 4\varrho_2}{3\sqrt{2}} \frac{\frac{2}{\varrho_1^2} + \frac{16}{\varrho_2^2}}{\frac{2}{\varrho_1} + \frac{4}{\varrho_2}} = \\ &= \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{\sigma_1 + 2\sigma_2}{2\sigma_1 + \sigma_2}\left(8\frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right). \end{aligned}\right\} \qquad (53')$$

Dabei bezieht sich der Index 1 auf das einwertige, der Index 2 auf das zweiwertige Ion. Über die Zahlenwerte orientiert Tabelle III.

Tabelle III.

Typus K_2SO_4.

σ_1	σ_2	w_1
0,1	0,9	8,05
0,2	0,8	4,24
0,3	0,7	3,55
0,4	0,6	3,68
0,5	0,5	4,24
0,6	0,4	5,22
0,7	0,3	6,87
0,8	0,2	10,1
0,9	0,1	18,8

Das Minimum mit $w_1 = 3{,}53$ ist erreicht bei $\varrho_1 = 0{,}48\,\varrho_2$.

c) Schließlich gilt für zwei-zweiwertige Salze (Typus $MgSO_4$) die Formel:

$$w_1 = 4\,(\varrho_1 + \varrho_2) \frac{\frac{1}{\varrho_1^2} + \frac{1}{\varrho_2^2}}{\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}} = 4\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right), \qquad (53'')$$

so daß in diesem Falle die Beträge für den Wertigkeitsfaktor einfach jeweilig das 8 fache der in Tabelle II angegebenen Zahlen sind. Die Minimalwerte der Wertigkeitsfaktoren w_1 betragen demnach für die drei genannten Salztypen 1, 3,53 und 8.

Die theoretisch geforderte starke Zunahme von $1 - f_\lambda$ mit steigender Wertigkeit ist qualitativ in Übereinstimmung mit dem Befunde, daß bei gleicher Äquivalentkonzentration die Abweichungen von der Grenzleitfähigkeit um so größer sind, je größer die Wertigkeit der gelösten Ionen ist.

D. Vergleich mit der Erfahrung.

§ 11. Wässerige Lösungen ein-einwertiger Salze.

Bei den ein-einwertigen Salzen liegt zur Prüfung des Grenzgesetzes ein verhältnismäßig großes und sorgfältig untersuchtes Material vor, das wir der langjährigen Arbeit von Kohlrausch verdanken. Bekanntlich war es dieses Material,

auf Grund dessen Kohlrausch sein Gesetz erschloß[1]), wonach $1 - f_\lambda \sim \sqrt{\gamma}$.

Sehr eindringlich wird das Kohlrauschsche Gesetz demonstriert durch die bekannte auch in dem Buche von Kohlrausch und Holborn abgedruckte Figur, in der die Äquivalentleitfähigkeit aufgetragen ist als Funktion der zweiten Wurzel aus der Konzentration. Es ist daher ganz unnötig, hierzu etwas anderes zu bemerken, als daß durch die vorstehenden Entwicklungen das Gesetz nunmehr auch theoretisch begründet sein dürfte. Was aber darüber hinaus interessieren muß, ist der Zahlenwert der Proportionalitätskonstante.

Wir werden im Folgenden stets mit der sogenannten Molekularleitfähigkeit und nicht mit der Äquivalentleitfähigkeit rechnen. Erstere sei definiert als Quotient der spezifischen Leitfähigkeit λ und der im Kubikzentimeter gelösten Anzahl Mole $\gamma/_{1000}$. Für ein-einwertige Salze sind übrigens Molekularleitfähigkeit und Äquivalentleitfähigkeit gleich. Wir setzten zur Definition des Leitfähigkeitskoeffizienten f_λ:

$$\lambda = \lambda_0 f_\lambda,$$

wobei λ_0 diejenige Leitfähigkeit war, welche die Lösung zeigen würde, falls die Ionen sich so bewegen würden, wie sie das bei unendlich großer Verdünnung tun. Es war daher allgemein

$$\lambda_0 = \sum \frac{n_i \varepsilon_i^2}{\varrho_i}.$$

Sind von einem Salz im Kubikzentimeter n-Moleküle gelöst, von denen jedes auseinanderfällt in

$$\nu_1, \ldots \nu_i, \ldots \nu_s$$

Ionen mit den Wertigkeiten

$$z_1, \ldots z_i, \ldots z_s,$$

so ist also

$$\lambda_0 = n\varepsilon^2 \sum \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i},$$

wenn ε die Ladung des Elektrons ist. Nun ist

$$n = N\frac{\gamma}{1000},$$

wenn $N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ die Loschmidtsche Zahl bedeutet. Bezeichnen wir demnach die Molekularleitfähigkeit mit Λ, so ist

$$\Lambda = \frac{1000\,\lambda}{\gamma} = f_\lambda N\varepsilon^2 \sum \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i}; \qquad (54)$$

die Molekularleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung soll mit Λ_0 bezeichnet werden und ist gleich

$$\Lambda_0 = N\varepsilon^2 \sum \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i}. \qquad (54')$$

Nun ist es nicht gebräuchlich, Λ und Λ_0 wie in diesen Formeln in elektrostatischen Einheiten auszudrücken, man hat vielmehr die Einheit $\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^2$ gewählt. In diesen praktischen Einheiten ausgedrückt, seien die Leitfähigkeiten mit $\overline{\Lambda}$ und $\overline{\Lambda}_0$ bezeichnet, dann ist

$$\overline{\Lambda} = \frac{\Lambda}{9 \cdot 10^{11}} \text{ und } \overline{\Lambda}_0 = \frac{\Lambda_0}{9 \cdot 10^{11}};$$

die Angaben der folgenden Tabellen beziehen sich durchweg auf diese praktischen Einheiten.

Das Wurzelgesetz ist nur ein Grenzgesetz, von dem die Abweichungen mit zunehmender Konzentration wachsen. Wir haben deshalb die von Kohlrausch angegebenen Werte von $\overline{\Lambda}$ genommen[1]) für die 6 kleinsten Konzentrationen, bei denen Messungen vorliegen, nämlich $\gamma = 0{,}0001$, 0,0002, 0,0005, 0,001, 0,002 und 0,005 und haben $\overline{\Lambda}$ dargestellt durch eine Formel

$$\overline{\Lambda} = \overline{\Lambda}_0 - \alpha\sqrt{2\gamma} + \beta(2\gamma); \qquad (55)$$

wobei die Koeffizienten $\overline{\Lambda}_0$, α und β jeweilig nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt wurden. Der Anschluß ist bei den ein-einwertigen Salzen ein sehr guter, wie aus folgender Tabelle, welche sich beispielsweise auf KCl-Lösungen bezieht, hervorgeht:

Tabelle IV.

2γ	$\sqrt{2\gamma}$	$\overline{\Lambda}_{\text{ber.}}$	$\overline{\Lambda}_{\text{beob.}}$	Δ
0,0002	0,014142	129,09	129,07	— 0,02
0,0004	0,020000	128,75	128,77	+ 0,02
0,0010	0,031623	128,08	128,11	+ 0,03
0,0020	0,044721	127,34	127,34	0,00
0,0040	0,063246	126,32	126,31	— 0,01
0,0100	0,100000	124,39	124,41	+ 0,02
0,0200	0,14142	122,36	122,43	+ 0,07
0,0400	0,20000	119,75	119,96	+ 0,21
0,1000	0,31623	115,51	115,75	+ 0,24

Die erste und zweite Spalte enthalten 2γ und $\sqrt{2\gamma}$, die dritte die berechnete und die vierte die beobachtete Molekularleitfähigkeit, die letzte Spalte enthält die Differenz der beiden letztgenannten Werte. Die Tabelle ist durch einen horizontalen Strich in 2 Teile geteilt, das Gebiet unter dem Strich wurde bei der Berechnung der drei Koeffizienten $\overline{\Lambda}_0$, α und β nicht benutzt. Die Formel, welche sich nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab und welche den Werten $\overline{\Lambda}_{\text{ber.}}$ zugrunde liegt, lautet:

$$\overline{\Lambda} = 129{,}93 - 59{,}94\sqrt{2\gamma} + 45{,}3\,(2\gamma).$$

Die folgende Tabelle V enthält in der ersten Spalte die chemische Formel der 18 in dieser Weise durchgerechneten Salze. In der zweiten,

1) F. Kohlrausch, Gesammelte Abhandl. II, S. 1127 ff. Leipzig 1911 (Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 333 ff., 1907).

1) F. Kohlrausch, Ges. Abh. II, 943, 1266; Berl. Ber. 1900 (I), 581; 1900 (II), 1002.

dritten und vierten Spalte stehen die so gefundenen Werte von $\overline{\Lambda}_0$, α und β. Die fünfte Spalte enthält das Verhältnis $\alpha/\overline{\Lambda}_0$. Die Werte gelten für eine Temperatur von 18° C.

Tabelle V.

Salz	$\overline{\Lambda}_0$	α	β	$\alpha/\overline{\Lambda}_0$	$0{,}278\, w_1$	$10^8 b$
$LiCl$ . .	98,93	57,35	71,4	0,580	0,342	1,02
$LiJO_3$.	67,35	48,33	36,6	0,718	0,278	1,89
$LiNO_3$.	95,24	56,27	71,5	0,591	0,332	1,11
NaF . .	90,05	50,42	23,1	0,557	0,278	1,20
$NaCl$ . .	108,89	54,69	34,9	0,502	0,301	0,85
$NaJO_3$.	77,42	51,39	34,2	0,664	0,286	1,62
$NaNO_3$.	105,34	58,27	52,7	0,553	0,295	1,11
KF . . .	111,29	55,88	44,9	0,502	0,292	0,90
KCl . . .	129,93	59,94	45,3	0,461	0,278	0,79
KBr . .	132,04	62,17	55,9	0,471	0,278	0,83
KJ . . .	130,52	51,53	— 16,6	0,395	0,278	0,50
KJO_3 . .	98,41	54,18	19,6	0,551	0,338	0,92
$KClO_3$.	119,47	58,16	14,4	0,487	0,281	0,88
KNO_3 .	126,46	65,67	59,3	0,519	0,278	1,04
$KCNS$.	121,04	54,10	10,9	0,445	0,281	0,71
$CsCl$ . .	133,08	53,75	— 26,4	0,404	0,278	0,54
$AgNO_3$.	115,82	62,35	43,2	0,558	0,281	1,19
$TlNO_3$.	127,55	63,40	— 14,1	0,497	0,279	0,94

Es ist noch von Interesse, die Kohlrauschschen Messungen mit denen eines andern Beobachters zu vergleichen. Zu diesem Zwecke ist Fig. 4 entworfen. Sie enthält als Funktion von $\sqrt{2\gamma}$ aufgetragen erstens die von Kohl-

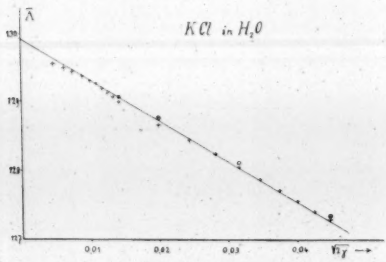


Fig. 4.

rausch beobachteten Leitfähigkeiten von KCl-Lösungen als Kreise, sowie die Grenzgerade der Tabelle V:

$$\overline{\Lambda} = 129{,}93 - 59{,}94\sqrt{2\gamma}.$$

Außerdem aber sind Beobachtungen von Weiland[1]), welche sich über den Konzentrationsbereich $\gamma = 10^{-5}$ bis $\gamma = 10^{-3}$ erstrecken, als Kreuze eingetragen. Man hat wohl den Eindruck, daß die Kohlrauschschen Werte ausgezeichnet bestimmt sind.

Von besonderem Interesse ist für uns das Verhältnis $\alpha/\overline{\Lambda}_0$ der fünften Spalte. Nach der Definition von f_λ ist nämlich

$$1 - f_\lambda = \frac{\alpha}{\overline{\Lambda}_0}\sqrt{2\gamma}.$$

Die Tabelle zeigt nun, wie $\alpha/\overline{\Lambda}_0$ schwankt zwischen 0,395 für KJ und 0,718 für $LiJO_3$, es kann also keine Rede davon sein, daß das Grenzgesetz für alle ein-einwertigen Salze das gleiche ist, wie das etwa nach der Ghoshschen Theorie zu erwarten wäre. Nach der hier vorliegenden Theorie soll gemäß (49) die Beziehung bestehen:

$$1 - f_\lambda = [0{,}278\, w_1 + 0{,}233 \cdot 10^8 b]\sqrt{2\gamma},$$

wobei w_2 nach Tabelle I gleich 1 gesetzt wurde, der Wertigkeitsfaktor w_1 aber nach (51) oder (53) zu berechnen ist und deshalb noch von dem Verhältnis der beiden Beweglichkeiten abhängt. Als Beweglichkeiten L_i definieren wir die auf ein Ion entfallenden Beiträge in (54'), so daß

$$L_i = N\varepsilon^2 \frac{z_i^2}{\varrho_i} \tag{56}$$

und damit

$$\Lambda_0 = \sum \nu_i L_i. \tag{57}$$

Im praktischen System gemessen, werden die Beweglichkeiten wieder mit $\overline{L}$ bezeichnet, so daß

$$\overline{L}_i = \frac{L_i}{9 \cdot 10^{11}}.$$

Nach (53) ist dann

$$w_1 = \frac{1}{2}\left(\frac{L_2}{L_1} + \frac{L_1}{L_2}\right). \tag{58}$$

Wir hielten es für angezeigt, ein möglichst homogenes Material zu verwenden und haben deshalb die Beweglichkeiten an Hand der in Tabelle V angegebenen Werte der Grenzleitfähigkeit $\overline{\Lambda}_0$ neu berechnet. Es wurde das Verhältnis der Überführungszahlen[1]) von K und Cl zu 0,497 : 0,503 als absolut genau angenommen und dann die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen so berechnet, daß die Summe der Quadrate der Abweichungen der mit Hilfe der Beweglichkeiten zu berechnenden Grenzleitfähigkeiten von den $\overline{\Lambda}_0$-Werten der Tabelle V ein Minimum wurde. So ergab sich

Li	Na	K	Cs	Ag	Tl
$\overline{L} = 33{,}46$	43,49	64,61	67,69	43,99	65,72

F	Cl	Br	J	ClO_3	JO_3	NO_3	CNS
$\overline{L} = 46{,}62$	65,39	67,43	65,91	54,86	33,87	61,83	56,43

Über die mit Hilfe dieser Beweglichkeiten zu

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 138, 1918.

1) F. Kohlrausch, Ges. Abhandl. II, 906; Wiss. Abh. d. Phys. Techn. Reichsanstalt **3**, 156—227, 1900.

berechnenden Λ_0-Werte gibt folgende Tabelle VI Aufschluß. In der letzten Spalte stehen jeweilig die Abweichungen Δ in Prozenten. Wenn die berechneten Λ_0-Werte eingeklammert sind, so heißt das, daß im Salz ein Ion enthalten ist, das in der Tabelle nur einmal vorkommt; ein Δ-Wert ist dann der Natur der Sache nach nicht vorhanden.

Tabelle VI.

	$\Lambda_{0\text{beob.}}$	$\Lambda_{0\text{ber.}}$	Δ Proz.
$LiCl$	98,93	98,85	— 0,08
$LiJO_3$	67,35	67,33	— 0,03
$LiNO_3$	95,24	95,29	+ 0,05
NaF	90,05	90,11	+ 0,07
$NaCl$	108,89	108,88	— 0,01
$NaJO_3$	77,42	77,36	— 0,08
$NaNO_3$	105,34	105,32	— 0,02
KF	111,29	111,23	— 0,05
KCl	129,93	130,00	+ 0,05
KBr	132,04	(132,04)	—
KJ	130,52	(130,52)	—
KJO_3	98,41	98,48	+ 0,07
$KClO_3$	119,47	(119,47)	—
KNO_3	126,46	126,44	— 0,02
$KCNS$	121,04	(121,04)	—
$CsCl$	133,08	(133,08)	—
$AgNO_3$	115,82	(115,82)	—
$TlNO_3$	127,55	(127,55)	—

Was in der Tabelle mit $\Lambda_{0\text{beob.}}$ bezeichnet ist, ist der Wert, welcher sich auf Grund der experimentellen Daten mit Hilfe von (55) ergab, während $\Lambda_{0\text{ber.}}$ der Wert ist, der sich durch geeignete Addition (gemäß (57)) aus den oben angegebenen Λ-Werten ergibt.

Nunmehr wurde nach (58) der Wertigkeitsfaktor w_1 für jedes einzelne Salz berechnet. Der erste Summand von $1 - f_\lambda$ ist wie oben angegeben gleich $0{,}278\, w_1$, die für diese Größe folgenden Zahlen sind in der 6. Spalte von Tabelle V eingetragen. Man sieht, daß diese stets kleiner sind als das experimentell bestimmte durch Λ_0 dividierte Gefälle: α/Λ_0. Das heißt, der Ioneneffekt allein gibt nicht die ganze Verminderung der Leitfähigkeit, man wird den Defekt auf das zweite Glied in $1 - f_\lambda$ schieben, welches von der Elektrophorese herrührt. Geschieht das, so muß dieser Defekt gleich $0{,}233 \cdot 10^8 b$ sein und man erhält für $10^8 b$ die Werte, welche in Spalte 7 der Tabelle V eingetragen sind. Da die Elektrophorese mit Hilfe der gewöhnlichen hydrodynamischen Gleichungen berechnet wurde, wird man auf diese Werte der Kugelradien kein allzu großes Gewicht legen. Es entspricht indessen der Erwartung, daß die b-Werte alle von der Größenordnung 10^{-8} cm sind.

Schließlich sei noch bemerkt, daß von den von Kohlrausch gemessenen Salzen die NH_4-Salze nicht berücksichtigt wurden, weil die Genauigkeit der Messungen eine geringere ist. Außerdem wurde TlF weggelassen, weil die experimentellen Werte ein Maximum zeigen, sich also nicht durch unsre Grenzformel darstellen lassen würden. Das Maximum findet sich mehr oder weniger ausgeprägt stets bei den Säuren und Basen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß jenes Maximum wenigstens in diesem Falle nicht der Wirklichkeit entspricht und Kohlrausch selbst ist dieser Ansicht. Eine starke Stütze für diese Auffassung liefern neuere Messungen von Kraus und Parker[1]), die HJO_3 untersuchten, und zwar in Gefäßen von Glas, Pyrexglas und Quarz und in dieser Reihenfolge das Maximum immer weniger ausgeprägt kommen sahen. Allerdings war es selbst in Quarzgefäßen nicht verschwunden, es scheint aber nach diesen Versuchen doch sehr zweifelhaft, ob die sehr schwierigen Messungen bei großen Verdünnungen schon als endgültig angesehen werden dürften.

§ 12. Wässerige Lösungen von Salzen mit mehrwertigen Ionen.

a) Ein-zweiwertige Salze.

Es werden wieder Messungen von Kohlrausch zugrunde gelegt, und zwar an 7 Salzen. Diskutiert wird die Molekularleitfähigkeit (in diesem Falle das Doppelte der Äquivalentfähigkeit) nach derselben Methode wie oben. Es wurde angesetzt

$$\Lambda = \Lambda_0 - \alpha \sqrt{37} + \beta (37)$$

und aus den Beobachtungen bei $\gamma = 0{,}00005$, $\gamma = 0{,}0001$, $\gamma = 0{,}00025$, $\gamma = 0{,}0005$ und $\gamma = 0{,}0010$ die Koeffizienten Λ_0, α und β für jedes Salz nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Ein Beispiel gibt Tabelle VII für den Fall des $Ba(NO_3)_2$, für welches sich die Formel ergab

$$\Lambda = 233{,}90 - 262{,}23 \sqrt{37} - 187{,}0\, (37).$$

Tabelle VII.

37	$\sqrt{37}$	$\Lambda_{\text{ber.}}$	$\Lambda_{\text{beob.}}$	Δ
0,00015	0,012274	230,66	230,64	— 0,02
0,00030	0,017320	229,30	229,30	0,00
0,00075	0,027386	226,58	226,60	+ 0,02
0,00150	0,038730	223,46	223,44	— 0,02
0,00300	0,054772	218,98	219,00	+ 0,02
0,00750	0,086603	209,79	210,58	+ 0,79
0,01500	0,122474	198,87	201,92	+ 3,05
0,03000	0,173205	186,87	191,32	+ 4,45
0,07500	0,273861	148,06	173,62	+ 5,56

In der Tabelle ist ein horizontaler Strich

[1]) Ch. A. Kraus und H. C. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2429, 1922.

gezogen; die Interpolationsformel bezieht sich auf das Gebiet oberhalb des Striches. Man sieht, wie die Zahlen in diesem Gebiete ganz gut dargestellt werden, außerhalb davon aber bald größere Abweichungen auftreten. Der steilere Verlauf der Λ-Kurve gegenüber der für ein-einwertige Salze bringt es mit sich, daß die Sicherheit, womit auf α geschlossen werden kann, geringer wird. Außerdem hält Kohlrausch selber die Messungen für weniger zuverlässig als die an ein-einwertigen Salzen[1]). In diesem Zusammenhange dürfen wir vielleicht bemerken, daß wo, wie oben im Falle des $Ba(NO_3)_2$ der Koeffizient α mit 5 Ziffern angegeben ist, das nur dem Umstande zuzuschreiben ist, daß bei der Ausführung der Methode der kleinsten Quadrate die experimentellen Zahlen als absolut genau angesehen werden. Die fünfziffrige Angabe ist aber keineswegs als experimentell mit dieser Genauigkeit sichergestellt anzusehen.

Tabelle VIII enthält nunmehr in den ersten 4 Spalten die chemische Formel des Salzes und die Werte von Λ_0, α und β, in der fünften Spalte ist weiter α/Λ_0 (die Grenzneigung der Kurve dividiert durch Λ_0) eingetragen. Die Angaben beziehen sich auf 18° C.

Tabelle VIII.

	Λ_0	α	β	α/Λ_0	$0{,}278\, w_1$	$10^8 b$
$Ba(NO_3)_2$	233,90	262,25	— 187,0	1,121	0,986	0,41
$Sr(NO_3)_2$	226,83	276,26	313,2	1,218	0,986	0,71
$CaCl_2$ . .	233,38	248,69	110,7	1,066	0,992	0,23
$Ca(NO_3)_2$	227,11	275,50	327,7	1,213	0,982	0,70
$MgCl_2$ . .	221,75	235,55	53,1	1,062	1,026	1,09
$Pb(NO_3)_2$	246,11	379,51	543	1,542	0,980	1,71
K_2SO_4 . .	264,46	229,04	— 1488	0,866	0,980	—

Experimentell wäre also in der Grenze für kleine Konzentrationen

$$1 - f_\lambda = \frac{\alpha}{\Lambda_0} \sqrt{3\gamma},$$

theoretisch fanden wir die Gleichung (49):

$$1 - f_\lambda = [0{,}278\, w_1 + 0{,}233 \cdot 10^8\, b\, w_2] \sqrt{3\gamma},$$

da hier $\nu = 3$ ist. Weiter wurde nach der allgemeinen Formel für w_1 in (53′) für den speziellen Fall der ein-zweiwertigen Salze angegeben

$$w_1 = \frac{2\varrho_1 + 4\varrho_2}{3\sqrt{2}} \frac{\frac{2}{\varrho_1^2} + \frac{16}{\varrho_2^2}}{\frac{2}{\varrho_1} + \frac{4}{\varrho_2}}.$$

Es wurden nun zunächst die Beweglichkeiten der Ionen Ba, Sr, Ca, Mg, Pb und SO_4 bestimmt aus den in Tabelle VIII angegebenen Grenzleitfähigkeiten Λ_0 unter Heranziehung der in § 11 für NO_3 und Cl angegebenen Zahlen. Das Ion Ca kommt zweimal vor, aus $Ca(NO_3)_2$ findet man für seine Beweglichkeit $\bar{L} = 103{,}45$, aus $CaCl_2$ dagegen $\bar{L} = 102{,}60$, der Mittelwert dieser beiden Zahlen wurde als richtig angenommen. So folgt

Ba	Sr	Ca	Mg	Pb	SO_4
$\bar{L} = 100{,}24$	103,17	103,03	90,97	122,45	135,21

Nach (56) ist nun

$$L_i = N\varepsilon^2 \frac{z_i^2}{\varrho_i}$$

und da

$$\bar{L}_i = \frac{L_i}{9 \cdot 10^{11}},$$

so kann zur Berechnung von w_1 einfach an Stelle von ϱ_i die Größe $z_i^2/\bar{L}_i$ substituiert werden. So wurde verfahren, damit w_1 berechnet und dann der Wert von $0{,}278\, w_1$ in die sechste Spalte von Tabelle VIII eingetragen. Für die Differenzen zwischen α/Λ_0 und $0{,}278\, w_1$ wurde das elektrophoretische Glied verantwortlich gemacht und rückwärts der Radius $10^8 b$ berechnet. So entstanden die Zahlen der siebenten Spalte. In der Zeile für K_2SO_4 blieb der Wert für $10^8 b$ unausgefüllt. Es wäre hier $0{,}278\, w_1$ größer, als der aus den Experimenten gefolgerte Wert von α/Λ_0; es würde sich also hier rechnerisch ein negatives b ergeben, was keinen Sinn hat. Nun bemerkt man, daß der Koeffizient β für dieses Salz negativ ist und einen abnorm großen Wert bekommen hat. Das bedeutet, daß die experimentelle Kurve für die Leitfähigkeit stark gekrümmt ist, und zwar nach der entgegengesetzten Richtung, als das gewöhnlich gefunden wurde. Man darf daher wohl den Wert $\alpha/\Lambda_0 = 0{,}866$ als wenig gesichert ansehen. Überhaupt treten negative Vorzeichen für β einige Male, sogar bei den ein-einwertigen Salzen auf. Es dürfte daher gut sein, die Genauigkeit der für die Neigung angegebenen Zahlen ebenfalls nicht zu überschätzen und die Angabe mit 3 Ziffern nicht als Maß der tatsächlichen Genauigkeit zu betrachten.

b) Zwei-zweiwertige Salze.

Berechnet wurden 4 verschiedene zwei-zweiwertige Salze, wieder nach Beobachtungen von Kohlrausch. Nicht allein sind die Beobachtungen weniger gut, auch die Bestimmung der Tangente ist wesentlich weniger sicher, da die Konzentrationen, bei denen beobachtet wurde, für diesen Fall der höheren Wertigkeit eigent-

1) F. Kohlrausch, Gesammelte Abhandl. II, 1134 ff.; Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 333, 1907.

lich noch zu große sind. Es wurde gesetzt

$$\Lambda = \Lambda_0 - \alpha\sqrt{2\gamma} + \beta(2\gamma),$$

und die 3 Koeffizienten bestimmt aus den Beobachtungen bei $\gamma = 0{,}00005$, $\gamma = 0{,}0001$, $\gamma = 0{,}00025$, $\gamma = 0{,}00050$ und $\gamma = 0{,}00100$. Die Resultate sind zusammengestellt in Tabelle IX.

Tabelle IX.

	Λ_0	α	β	α/Λ_0	$0{,}278\,w_1$	$10^8\,b$
$MgSO_4$.	229,40	970,7	1067	4,23	2,42	3,8
$ZnSO_4$.	230,85	1065,1	1145	4,61	2,40	4,7
$CdSO_4$.	231,62	1200,5	1922	5,18	2,39	6,0
$CuSO_4$.	230,80	1082,6	684	4,69	2,40	4,9

Die großen Werte von b sind auffällig, es scheint uns aber vorderhand nicht genügend begründet, darauf weitere Schlüsse aufbauen zu wollen.

§ 13. Nichtwässerige Lösungsmittel.

Die nichtwässerigen Lösungsmittel sind deshalb interessant, weil man erwarten muß, daß die Leitfähigkeitskurve den Einfluß der Dielektrizitätskonstante zeigen wird. Bekanntlich verdanken wir es besonders den Arbeiten von Walden[1]), daß wir eine Übersicht über dieses Gebiet besitzen. Walden hat die Gesamterfahrung in zwei Sätzen formuliert. Nach dem ersten ist das Produkt $\Lambda_0\eta = K_1$ konstant

$$\Lambda_0\eta = K_1$$

und zwar soll dieses Gesetz umso besser stimmen, je größer die Ionen sind und je weniger das Lösungsmittel zur Assoziation neigt[2]). Diese Regel ist dann verständlich, wenn die Reibungskraft, welche die Ionen erfahren, nach den Gleichungen der Hydrodynamik im Sinne von Stokes berechnet werden darf und es ist klar, daß dieses umso besser zutrifft, je größer die Ionen sind. Da andrerseits die Neigung zur Assoziation offenbar verknüpft ist mit dem Vorhandensein permamenter elektrischer Momente der Moleküle des Lösungsmittels und diese im Sinne von Born eine Störung in der Stokesschen Strömung bedingen, ist auch jener Einfluß zu erwarten.

Die zweite Waldensche Regel lautet folgendermaßen. Betrachtet man Lösungen eines Salzes von gleicher Konzentration in verschiedenen Lösungsmitteln, so ist die Differenz $\Lambda_0 - \Lambda$ umgekehrt proportional dem Produkte der Dielektrizitätskonstanten D und der Reibungskonstanten η des Lösungsmittels

$$\Lambda_0 - \Lambda = \frac{K_2}{D\eta}.$$

Durch Kombination der beiden Regeln folgt für den Leitfähigkeitskoeffizienten f_λ:

$$1 - f_\lambda = \frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda_0} = \frac{K_2}{K_1}\frac{1}{D}.$$

Nach der vorstehenden Theorie ist (bei gegebener Konzentration) die Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante etwas anders. Gemäß (48) ist nämlich[1])

$$1 - f_\lambda = \frac{\text{const}}{D^{3/2}} + \frac{\text{const}}{D^{1/2}},$$

wobei das erste Glied von der Ionenwirkung und das zweite Glied von der Elektrophorese herrührt. Qualitativ macht die Theorie dieselbe Aussage wie die Waldensche Regel: mit zunehmender Dielektrizitätskonstante soll $1 - f_\lambda$ abnehmen. Um nun zu sehen, ob das theoretische Gesetz auch in den Zahlenkoeffizienten den Beobachtungen gerecht wird, haben wir einige Rechnungen ausgeführt, welche in den folgenden Tabellen zusammengestellt sind[2]). In Tabelle X steht in der ersten Spalte der Name des Lösungsmittels, in der zweiten Spalte dessen chemische Formel und in der dritten die Dielektrizitätskonstante.

Tabelle X.

Name	Formel	D	S_1	S_2	$S_1 + S_2$
Nitromethan	CH_3NO_2	38,8	0,81	1,33	2,14
Azetonitril	CH_3CN	36	0,91	1,38	2,29
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	35,5	0,93	1,39	2,32
Methylalkohol	CH_3OH	35,4	0,94	1,57	2,51
Propionitril	C_2H_5CN	27,5	1,37	1,62	2,99
Benzonitril	C_6H_5CN	26	1,48	1,64	3,12
Äthylalkohol	C_2H_5OH	25,4	1,54	1,74	3,28
Epichlorhydrin	$CH_2ClCH\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!CH_2$ (O)	22,6	1,83	1,79	3,62
Azeton	$(CH_3)_2CO$	21,2	2,01	1,79	3,80
Azetophenon	$C_6H_5COCH_3$	18	2,58	1,95	4,53
Benzaldehyd	C_6H_5COH	17	2,82	2,01	4,83

Die theoretische Formel lautet nach (48), wenn statt n wieder die Konzentration γ in Mol/Liter eingeführt wird,

$$\left.\begin{aligned} 1 - f_\lambda = \Bigg[\frac{\varepsilon^2}{6DKT}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DKT}\frac{N}{1000}}\,w_1 + \\ + b\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DKT}\frac{N}{1000}}\,w_2\Bigg]\sqrt{\nu\gamma}, \end{aligned}\right\} \quad (59)$$

wobei mit N die Loschmidtsche Zahl bezeichnet ist. Die Salze, mit denen wir rechnen

1) Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie **115**, 49, 1920. Vgl. auch die hier angegebenen früheren Arbeiten desselben Autors.

2) Wasser weicht bekanntlich am stärksten von dieser Regel ab.

1) Die Faktoren von $D^{-3/2}$ und $D^{-1/2}$ sind Konstante, soweit das Verhältnis der Beweglichkeiten in den verschiedenen Lösungsmitteln dasselbe bleibt.

2) Es wurden diejenigen Messungen ausgewählt, bei denen die Konzentrationen genügend klein genommen waren.

werden, sind alle ein-einwertige, so daß $\nu = 2$ wird. Außerdem wollen wir im Wertigkeitsfaktor w_i die Beweglichkeiten der Ionen als gleich ansehen; dann ist $w_1 = 1$. Schließlich soll für b durchweg ein mittlerer Wert eingesetzt werden; wir wählen $b = 4 \cdot 10^{-8}$ cm. Dann können die beiden Summanden in der Klammer zahlenmäßig bestimmt werden. Wir nennen den ersten S_1, den zweiten S_2, ihre Werte sind in Tabelle X in Spalte 4 und 5 eingetragen, die Summe $S_1 + S_2$ steht in Spalte 6.

Nunmehr wurden die Beobachtungen aufgetragen als Funktion von $\sqrt{2\gamma}$ und für jedes Salz in jedem Lösungsmittel die Anfangstangente der Kurve graphisch gezogen. Es ist also so $\overline{A}_0$ und α bestimmt in der Darstellung

$$\overline{A} = \overline{A}_0 - \alpha\sqrt{2\gamma}$$

und es kann $\alpha/\overline{A}_0$ dem Verlaufe der Tangente entnommen werden. In Tabelle XI ist daraufhin in Spalte 1 der Name des Lösungsmittels und in Spalte 2 der aus Tabelle X entnommene Faktor $S_1 + S_2$ eingetragen. In den folgenden Spalten stehen die graphisch in der eben skizzierten Weise erhaltenen Werte von $\alpha/\overline{A}_0$, welche der Theorie nach mit den Werten von $S_1 + S_2$ zu vergleichen sind.

Die kleinen Zahlen verweisen nach den Anmerkungen, in denen die Beobachter angegeben sind. Die Beobachtungen sind nicht so, daß man mit großer Genauigkeit auf den Verlauf der Tangente schließen könnte und zeigen außerdem größere Differenzen bei verschiedenen Beobachtern. So finden z. B. Philipp und Courtmann für Tetraäthylammoniumjodid in Nitromethan einen Verlauf, aus dem $\alpha/\overline{A}_0 = 1{,}4$ folgen würde, während der in der Tabelle angebene Wert 2,2 aus den Beobachtungen von Walden folgt. Die Verhältnisse werden illustriert durch Fig. 5, in welcher Beobachtungen an KJ in Methylalkohol als Funktion von $\sqrt{2\gamma}$ eingetragen sind. Die Punkte sind gemessen von Kreider und Jones[1]), die geraden Kreuze von Philipp und Courtmann[2]), die schrägen Kreuze von Jones, Bringham und Mc. Master[6]), die Kreise von Fischler[7]). In Anbetracht dieser Umstände haben wir uns mit der obigen groben Rechnungsweise begnügt. Es scheint trotzdem möglich festzustellen, daß die Theorie im wesentlichen den Beobachtungen gerecht wird.

§ 14. Temperaturabhängigkeit des Leitfähigkeitskoeffizienten.

Nach (48) enthält der Leitfähigkeitskoeffizient f_4 die Temperatur nur in der Zusammensetzung $l'T$, sofern die Verhältnisse der Beweglichkeiten als von der Temperatur unabhängig angesehen werden. Um zu prüfen, inwieweit die Theorie auch die Temperaturabhängigkeit darzustellen in der Lage ist, haben wir einige wenige Beobachtungen bei 100° C benutzen können, welche von Noyes und Coolidge[8]) und Noyes Melcher, Cooper und Eastman[9]) herrühren, und auch in Kohlrausch und Holborn (S. 210) angeführt werden. Die Beobachtungen wurden aufgetragen und die Tangente graphisch be-

Tabelle XI.

Lösungsmittel	$S_1 + S_2$	$\alpha/\overline{A}_0$			
		KJ	NaJ	$N(C_2H_5)_4J$	$N(C_3H_7)_4J$
Nitromethan	2,14	2,1[2])	—	2,2[1])	—
Azetonitril	2,29	2,4[1])	2,3[1])	1,9[1])	2,2[1])
Nitrobenzol	2,32	—	—	1,9[1])	—
Methylalkohol	2,51	2,5[5])	—	2,3[1])	—
Propionitril	2,99	—	—	3,5[1])	—
Benzonitril	3,12	—	3,3[3])	3,7[1])	3,2[1])
Athylalkohol	3,28	2,5[1])	—	3,2[1])	—
Epichlorhydrin	3,62	—	—	3,2[1])	3,2[1])
Azeton	3,80	3,5[3])	4,2[3])	—	—
Azetophenon	4,53	—	4,7[4])	—	—
Benzaldehyd	4,85	—	—	5,3[1])	—

1) Walden, l. c. und Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 129, 1906; **54**, 183, 1906; **78**, 275, 1911; Bull. Akad. Soc. St. Petersburg 1913, S. 577.

2) Philipp und Courtmann, Journ. Chem. Soc. 97, 1268, 1910.

3) Dutoit und Levrier, Chem. Chim. Ph. **3**, 547, 628, 1905; Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 643, 1906.

4) Nicollier und Dutoit, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 643, 1906. Thèse Lausanne 1906.

5) Kreider und Jones, Amer. Chem. Journ. **45**, 282, 1911; **46**, 576, 1911.

6) Jones, Bringham und Mr. Master, Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 193, 1907.

7) Fischler, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 127, 1913.

8) Noyes u. Coolidge, Zeitschr. f. phys. Chemie **46**, 323, 1903.

9) Noyes, Melcher, Cooper u. Eastman Zeitschr. f. phys. Chemie **70**, 335, 1910.

stimmt; die Bezeichnungen, welche hier verwendet werden, sind dieselben, wie in § 11 und 12. Tabelle XII enthält in der ersten Spalte die

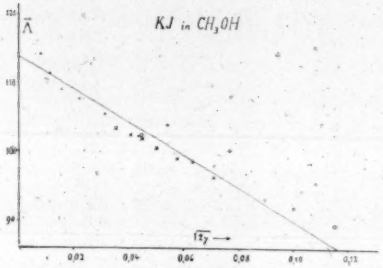


Fig. 5.

chemischen Formeln der untersuchten Salze (zwei ein-einwertige, zwei ein-zweiwertige, ein zwei-zweiwertiges). In der zweiten Spalte stehen die graphisch für α/Λ_0 gefundenen Zahlen.

Tabelle XII.

	$(\alpha/\Lambda_0)_{beob.}$	$(\alpha/\Lambda_0)_{ber.}$
$NaCl$	0,554	0,550
$AgNO_3$	0,573	0,608
$Ba(NO_3)_2$	1,17	1,27
K_2SO_4	1,30	1,12
$MgSO_4$	4,40	4,64

In der dritten Spalte stehen Werte für α/Λ_0, welche aus folgender Berechnung hervorgehen. Aus den in den früheren Paragraphen angegebenen, bei 18° C gültigen Zahlen wurden die Werte von b entnommen. Daraufhin wurden diese Radien als auch für 100° C gültig angesehen und dann der Faktor von $\sqrt{\nu\gamma}$ im Ausdruck für $1 - f_1$ berechnet unter Benutzung einer Dielektrizitätskonstante für 100° C. Letztere wurde gewonnen aus der Drudeschen Formel[1])

$$D = 88{,}23 - 0{,}4044\,t + 0{,}001035\,t^2,$$

trotzdem dieselbe eigentlich nur bis 76° C Gültigkeit besitzt. Man findet $D = 58{,}14$. Bei K_2SO_4 ist die Rechnnng eine sehr grobe. In § 12 war nämlich der Fall von K_2SO_4 gerade derjenige, bei dem die Leitfähigkeitskurve eine starke und unwahrscheinliche negative Krümmung aufwies, was zu einem negativen Werte b führen würde. Wir haben hier, da kein Wert von b vorliegt, $b = 0$ gesetzt, was offenbar zu einem zu kleinen Werte der berechneten Neigung führen muß. So weit ein Urteil möglich ist, scheint die theoretische Temperaturabhängigkeit den Beobachtungen zu entsprechen.

1) P. Drude, Ann. d. Phys. **59**, 61, 1896. Bei J. C. Ghosh, Zeitschr. f. phys. Chem. **98**, 217, 1921 u. Chem. Soc. Journ. **113**, 449, 1918 wird für D eine Temperaturformel angegeben, welche als Drudesche bezeichnet, und aus der bei 100° C für D der Wert 52,6 gefolgert wird. Wir haben diese Formel bei Drude nirgends finden können und vermuten, daß die Zahlenkoeffizienten auf einem Abschreibefehler aus den Tabellen von Landolt-Börnstein beruhen.

Zürich, Juli 1923.

(Eingegangen 19. Juli 1923.)

BESPRECHUNGEN.

S. Valentiner, Die Grundlage der Quantentheorie in elementarer Darstellung. (Sammlung Vieweg Heft 15.) 3. erweiterte Aufl. 1920. 92 S. mit 8 Abbildungen.

—, Anwendungen der Quantentheorie in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase. (Sammlung Vieweg Heft 16.) Zweite Aufl. 1922. 90 S. mit 5 Abbildungen. Friedr. Vieweg & Sohn Braunschweig.

Seit dem Erscheinen der ersten Auflage der beiden Heftchen (bespr. diese Zeitschr. **16**, 215, 1915) hat die Quantentheorie erhebliche Erweiterungen erfahren. Die neue Auflage bemüht sich, dieser Entwicklung gerecht zu werden durch Aufnahme einiger neuer Abschnitte über die Quantenansätze für mehrere Freiheitsgrade von Planck, Sommerfeld und Epstein, sowie der Adiabatenhypothese von Ehrenfest. Die Quantentheorie der Spektrallinien und die Atommodelle werden ganz kurz abgehandelt. Neu aufgenommen ist auch die bekannte Einsteinsche Ableitung des Strahlungsgesetzes. Die Anwendungen sind erweitert durch Ausführungen über die Bornschen Arbeiten zur Atomwärme fester Körper, sowie die Quantelung der Rotationsbewegung von Gasmolekülen.

Die starke Anlehnung an die Originalabhandlungen beeinträchtigt die Einheitlichkeit der Darstellung, welche wohl auf diese Weise auch nicht gut elementar gehalten werden kann, ohne daß dabei an begrifflicher Präzision verloren geht. Eine etwas freiere Gestaltung des Stoffes wäre deshalb zur Erreichung einer klaren elementaren Darstellung unumgänglich.

F. Zwicky.

E. Fr. Ruß, Die Elektrometallöfen. 161 S. m. 123 Abbildungen. München, R. Oldenbourg. 1922. M. 7.50, geb. M. 9.30.

Das Buch behandelt die für das Schmelzen von Metallen zur Verwendung gelangenden elektrischen Öfen: Lichtbogen-, Widerstands-, Induktions- und Hochfrequenzöfen. In den einleitenden Abschnitten werden die Vorteile des elektrischen Schmelzens eingehend dargelegt. In dem Kapitel über Induktionsöfen wird der physikalisch sehr interessante Effekt der unter Einwirkung seines eigenen magnetischen Feldes erfolgenden Kontraktion des flüssigen Leiters ausführlich beschrieben (Pincheffekt). Ebenso dürften die von Hering und Ajax-Wyatt gebauten Öfen, bei denen dieser Pincheffekt zur besseren Durchmischung des Bades

herangezogen wird, den Physiker interessieren. Bei den Widerstandsöfen vermisse ich die vom Göttinger Elektroschaltwerk gebauten Kohlerohröfen. Literaturangaben sind leider fast gar nicht gemacht, insbesondere auch nicht bei der Beschreibung der neuerdings in Amerika gebauten Hochfrequenzöfen. O. Lohaus.

P. Cermak, Die Röntgenstrahlen. 8°. 130 S. m. 112 Abbildungen im Text. Leipzig, Joh. Ambrosius Barth. 1923. Gz. 4, geb. 6.

Das kleine Buch ist ein Sonderabdruck aus dem „Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus", herausgegeben von L. Graetz. Es ist außerordentlich zu begrüßen, daß es ermöglicht wurde, „Die Röntgenstrahlen" gesondert zu erwerben. Denn Cermak hat es mit erstaunlichem Geschick verstanden, auf dem knappen Raum von nur 122 Seiten alles Wissenswerte auf diesem Gebiete zusammenzufassen. Wenn auch im wesentlichen nur das experimentelle Tatsachenmaterial gebracht werden konnte, so sind die theoretischen Ergebnisse doch so weit wiedergegeben, daß man aus ihrer Behandlung ersehen kann, ob es für den Zweck, den man verfolgt, lohnend ist, auf das Original zurückzugreifen. Die Literatur ist im allgemeinen berücksichtigt bis Ostern 1922. Durch Beifügung eines Namen- und eines Sachregisters wird der Wert des Büchleins noch erhöht.

Das Buch ist ganz vom Standpunkte der Röntgenspektroskopie aus geschrieben. Mit Recht ist daher die Behandlung der röntgenspektroskopischen Methoden an den Anfang gesetzt. Da es auch viel Wertvolles für die Praxis bringt, so wird es jedem, der auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen arbeitet, ein unentbehrliches Hilfsmittel werden. Hans Küstner.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern. I. Band, 2. Heft. 4°. 125 S. Mit 86 Textfig., 1 Bildnis u. 1 Tafel. Berlin, Julius Springer. 1921. (Dem Referenten lag das 1. Heft nicht vor.)

Das zunehmende politische Gewicht der Großindustrie in Deutschland entwickelt in ihr selbst eine Zunahme der Verantwortung für das organische Wachstum. Als ein Zeichen des Wunsches, auch in den wissenschaftlichen Arbeiten seiner einzelnen Glieder als geschlossenes Ganze dazustehen, hat der Siemens-Konzern sich entschlossen, diese Arbeiten in einer eigenen, periodisch erscheinenden Zeitschrift zu veröffentlichen.

Das 2. Heft vom I. Band enthält zunächst einen Nachruf für A. Raps, den 1920 verstorbenen Direktor des Wernerwerkes der Siemens & Halske-A.-G. von seinem langjährigen Mitarbeiter A. Franke.

Dann: R. Bauch, Theorie des Manteltransformators. Behandelt die Beziehungen zwischen Strömen und Spannungen in einem System von 3 Spulen, die untereinander magnetisch nicht vollständig gekoppelt sind.

R. M. Friese, Durchschlagsfestigkeit von Isolierölen.

Der Höchstwert der Durchschlagsfestigkeit von Ölen ist etwa 230 K.V./cm. Durch Wasseraufnahme kann er bis auf $^1/_{10}$ sinken, nicht tiefer! Durch Emulgierung aufgenommenes Wasser kann mikroskopisch festgestellt werden. Dagegen kann man Wasser, das in Dampfform okkludiert wurde, nicht feststellen.

C. Michalke, Rechnen mit zerstreut zurückgeworfenem Licht.

Natalis u. Behrend, Kreisdiagramme in verketteten Wechselstromkreisen.

Die Vektorgleichung der Elektrotechnik $\mathfrak{E}_1 = \mathfrak{E}_2$ sagt aus, daß die Effektivwerte $E_1 = E_2$, und daß die Phasen der Vektoren übereinstimmen. Es wird nun das Verhältnis zweier Vektoren $\frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{J}} = \mathfrak{w}$ eingeführt, dieses soll 2 Angaben enthalten, 1. das Verhältnis der Effektivwerte: $\frac{E}{J}$. 2. die Differenz der Phasen von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{J}$ gegen die Nullinie.

L. Lichtenstein, Bemerkungen über das elektromagnetische Verhalten gekreuzter Freileitungen.

Es werden auf Grund der allgemeinen Ansätze die Energien berechnet, die eine von Wechselstrom durchflossene Freileitung in einer in ihrer Nähe laufenden induziert, und die Abhängigkeit dieser von der Häufigkeit der Kreuzungen (Veränderung der relativen Lage zwecks Änderung der Induktionskoeffizienten).

E. Wilke-Dörfurt, Bestimmung des Magnesiums in Legierungen.

C. Harries u. E. Evers, Bestimmung der Molekulargröße des Kautschukkohlenwasserstoffes auf chemischem Wege.

G. Masing, Rekristallisation bei kalt gerecktem Zink.

R. Jäger, Wärmedrosseln an stromdurchflossenen Einschmelzungen in Vakuumröhren.

An Hand einer von F. Kohlrausch aufgestellten und von W. Jaeger und Dießelhorst für verschiedene Endtemperaturen erweiterten Formel wird gezeigt, wie man bei beliebig geformten Leitern, deren Enden sich auf gegebenen Temperaturen befinden, die Temperaturverteilung finden kann.

W. Schottky, Röhrenvoltmeter und Geschwindigkeitsverteilung.

Für die Empfindlichkeit eines Röhrenvoltmeters ist maßgebend das Verhältnis: $\frac{d^2 i}{d e^2} : \frac{}{i}$, bei nicht zu großer Wechselspannung e. Es ist in erster Näherung — bei gegen den Sättigungsstrom kleinem Ruheströmen i — konstant $= \alpha^2$. α läßt sich aus den Konstanten $: k : T$ und dem Elementarquantum ϵ berechnen. Berthold

Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern. I. Band, 3. Heft. 4°. 181 S. Mit 90 Textfig., 3 Kurvenblättern u. 3 Tafeln. Berlin, Julius Springer. 1922.

Inhalt: F. Lüschen u. G. Krause, Behandlung induktiv gekoppelter Schwingungskreise als Siebkette. Die Verfasser weisen nach, daß induktiv gekoppelte Schwingungskreise mit und ohne Ohmschen Widerstand den von Wagner behandelten Siebketten gleichwertig sind.

G. Krause u. A. Clausing, Einschaltvorgänge bei ein- und zweigliedrigen Siebketten beim Anlegen einer sinusförmigen elektromotorischen Kraft.

K. Küpfmüller, Zur Theorie und Messung des Nebensprechens in Spulenleitungen.

Messungen des Nebensprechens auf pupinisierten Leitungen; theoretische Behandlung auf Grund der Annahme, daß je ein Element einer solchen Leitung als Glied eines Wagnerschen Kettenleiters dargestellt werden kann.

G. Masing, Primäre und sekundäre Rekristallisation.

F. Noether, Stromaufnahme in Metallrohrleitungen und verwandte Erdungsfragen.

R. Rüdenberg, Über den räumlichen Verlauf von Erdschlußströmen.

E. Wandeberg, Beiträge zur Kenntnis des Schleichens von Drehstrom-Asynchronmotoren.

Untersuchung von unter Umständen auftretenden stabilen Drehzahlen, die weit unter der normalen, fast synchronen Drehzahl liegen.

H. Riegger, Über Kettenleiter, Behandlung der Wagnerschen Kettenleiter nach der gewöhnlichen Schwingungstheorie.

H. v. Siemens, Über die Ableitung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik (Schluß).

B. Fetkenhauer, Über den Nachweis von Fluor.

C. Harries u. W. Nagel, Zur Kenntnis der Aleuritinsäure. Berthold.

P. Lertes, Die drahtlose Telegraphie und Telephonie. (Wiss. Forschungsber. Naturw. Reihe IV.) 2. verm. u. verb. Aufl. 8°. XII u. 200 S. Mit 48 Textfig. Dresden u. Leipzig, Th. Steinkopff. 1923. Gz. M. 3.50.

Auf 150 Seiten Oktavformat wird ein Überblick über die Hochfrequenztechnik, insbesondere ihre Fortschritte während des Krieges gegeben.

Das 1. Kapitel enthält physikalische und elektrotechnische Grundlagen. Wozu solche Einleitungen da sind, weiß ich nicht. Wer die Materie nicht kennt, lernt sie daraus sicher nicht; wer sie kennt, lernt auch nichts dazu. Vgl. z. B. die recht summarische Erklärung der Kopplungsschwingungen, S. 14 15.

Das 2. Kapitel enthält die Sender der drahtlosen Telegraphie. Die Erklärung des Hytone-Senders ist unverständlich; ebenso die Beschreibung der Goldschmidtschen Hochfrequenzmaschine. Die für den Betrieb von Hochfrequenzmaschinen überaus wichtige Umlaufsregulierung ist durch die Gerdien-Rieggersche Schaltung von Siemens & Halske bis auf Bruchteile von Promille erreicht, und wird lange nicht mehr, wie Lertes S. 38 angibt, durch die Dornig-Relais in Verbindung mit Zentrifugalregulatoren versucht.

Kapitel 3 behandelt die Empfänger. Bei der Beschreibung des Brownschen Relais ist dort vergessen, daß man es auch in Rückkopplungsschaltung zur Erhöhung der Empfindlichkeit verwenden kann.

Das 4. Kapitel über die Antenne ist wohl nur zu einer sehr oberflächlichen Orientierung zu verwenden.

Im letzten Abschnitt wird der Stand der drahtlosen Telephonie dargelegt. Es hätte deutlicher gesagt werden können, daß die physikalische Aufgabe gegenüber der der Telegraphie insofern anders aussieht, als man die Wellenzüge des Senders in Frequenz und Amplitude, durch die Sprache beeinflußt. Infolgedessen muß man mit der Resonanzabstimmung des Empfängers erhebliche Konzessionen an die Sprachdeutlichkeit machen. Berthold.

Alexander Gleichen, Die Theorie der modernen optischen Instrumente. 2. neubearb. u. vermehrte Aufl. 8°. XII u. 391 S. Mit 289 Textfig. und 96 gelösten Aufgaben. Stuttgart, Ferd. Enke. 1923. Gz. M. 12.—.

Nach einem allgemeinen Teil über Abbildung durch zentrierte Systeme von Kugelflächen werden in dem ausführlichen speziellen Teil das menschliche Auge und die einzelnen optischen Instrumente eingehend besprochen, Lupe, Fernrohr, Periskop für Unterseeboote, Stereoskop, Entfernungsmesser, Zystoskop, Mikroskop, photographisches Objektiv, Brille, Augenspiegel. Das Werk ist in erster Linie für die Bedürfnisse des praktischen Optikers geschrieben. Es bietet jedoch mehr als eine Zusammenstellung einzelner Tatsachen und Rechenmethoden; überall sucht es zu möglichst allgemeinen Gesetzen fortzuschreiten. Das tritt insbesondere in dem Schlußkapitel über Aplanatismus hervor. Neben der Theorie findet die Ausführung der Konstruktion eingehende Berücksichtigung. Die Darstellung ist elementar. Nur ganz ausnahmsweise erscheint ein Differentialquotient. Damit hängt zusammen, daß z. B. von der Abbeschen Theorie des Auflösungsvermögens eines Mikroskops nur 2 Seiten lang referierend gesprochen wird. Die für speziellere Untersuchungen bestimmten Instrumente, z. B. Spektroskope, Saccharimeter, finden keine Berücksichtigung. Gegen die 1. Auflage sind insbesondere die Kapitel Fernrohre, Zystoskope, photographische Objektive sowie ophthalmologische Optik erweitert. Neu ist das Kapitel über Periskope. Auch sonst finden die im Kriege ausgebildeten Instrumente, z. B. die Richtmittel der Artillerie, eingehende Berücksichtigung. Die klare Darstellung macht das Werk zum Lehrbuch ausgezeichnet geeignet. Die ins einzelne gehende Gliederung, die in der ausführlichen Inhaltsübersicht hervortritt, erleichtert seine Benutzung als Nachschlagewerk. Dem Studierenden zeigen zahlreiche Aufgaben mit Lösungen die praktische Handhabung der besprochenen Methoden. Hervorzuheben ist die große Anzahl Abbildungen, die auf dem guten Papier des Buches voll zur Geltung kommen.

O. Oldenberg.

Grimsehl, E., Lehrbuch der Physik. Bd. II. Magnetismus und Elektrizität. 5. Aufl. des II. Bandes. Herausgegeben von Hillers und Starke. gr. 8°. 780 S. 580 Abb. Leipzig, B. G. Teubner. 1923. (Frühere Besprechung s. diese Zeitschr. 18, 18, 1917). Gz. M. 7.50, geb. M. 10.—.

Die neue Auflage dieses Bandes ist gegenüber der früheren sehr erheblich erweitert und im Sinne des heutigen Standes der Physik umgearbeitet.

Das Buch unterscheidet sich in seinen neuen Fassung von den meisten ähnlichen Lehrbüchern der Physik dadurch, daß das ungeheure Tatsachenmaterial im Sinne der großen Zusammenhänge aufgebaut ist, welche die moderne Atomphysik aufgedeckt hat. Die Isotopenlehre von Aston, die Atommodelle von Bohr, Rutherford und Kossel wie die Einbeziehung des Wirkungsquantums in den Kreis dieser Betrachtungen nach den Ergebnissen der Untersuchungen von Franck und Hertz werden nicht am Schlusse des entsprechenden Abschnittes als kaum erschlossenes Neuland angedeutet, sondern sie werden eingehend behandelt und dienen zur Ableitung der Tatsachen.

So haben denn nicht weniger als 24 Paragraphen eine neue Fassung erhalten, wozu noch die Abschnitte über die Verwendung der Glühkathodenröhre in der Fernmeldetechnik und eine verhältnismäßig eingehende Behandlung der Anschauungen der Relativitätstheorie kommt.

Somit ist dieser Band nicht nur auf den heutigen Stand der physikalischen Forschung ergänzt, sondern das Werk ist auch durch die größere Einheitlichkeit bedeutend vertieft worden. A. Goetz.

H. Günther, **Mikroskopie für jedermann.** Ein Hand- und Hilfsbuch für Anfänger und Fortgeschrittene. Mit zahlreichen Anleitungen zur Selbstanfertigung aller Behelfe. Unter Mitarbeit von G. Stehli und A. Wagner. Mit einer Einleitung von Fritz Kahn. 7. bis 13. Taus. kl. 8°. 238 S. m. 214 Bildern im Text. Stuttgart, Franckh'sche Verlagshandlung. 1923. Aprilpreis in Halbleinen M. 11200.—.

Dieses Buch des „Mikrosmos"-Verlages, der schon viel für die Popularisierung der Mikroskopie getan hat, ist eine Einführung in diese Wissenschaft. Es ist in erster Linie für den Anfänger bestimmt, dann aber auch für solche Liebhaber des Mikroskopes, die nicht eigentlich zur Zunft dieses Wissenszweiges gehören, für die „Amateure". Für beide ist es ein vorzüglicher Wegweiser, reich an praktischen Ratschlägen. Kaum ein Punkt, der in Frage kommt, ist vernachlässigt. Um von dem reichen Inhalt ein Bild zu geben, ein paar Stichworte aus den Kapitelüberschriften: Lupe, Präparier- und Taschenmikroskop, Prüfung der Brauchbarkeit, das Messen und Zeichnen mikroskopischer Objekte, das Schneiden, Reagentien und Farbstoffe, Dauerpräparate, Zupfpräparate, Knochenschliffe, Plankton, Mikrophotographie. Die Darstellung ist anschaulich, es finden sich viele Hinweise, um sich selbst mit einfachen Mittel Hilfseinrichtungen (z. B. Zeichenspiegel) herzustellen. Geschmückt ist das Buch mit Abbildungen, die selbst den höchsten Anforderungen genügen. Unter ihnen müssen besonders die prachtvollen Mikrophotographien unsere Anerkennung finden.

Das Buch kann man jedem Naturfreund empfehlen, und niemand wird es unbefriedigt aus der Hand legen.

Homann.

Berichtigung.

Im Aufsatz Millikan, Das vollkommen korrigierte Stokessche Fallgesetz (diese Zeitschr. 24, 273, 1923) auf S. 275, 1. Spalte 10. Zeile von unten statt zulässig lies unzulässig.

Tagesereignisse.

Akademische Preise. Durch die Valutaverhältnisse sind die akademischen Preise unserer Universitäten vollständig entwertet und dadurch ihres Sinnes beraubt worden. Ein holländischer Fachgenosse hat sich bereit erklärt, einige Preise für Physik, in erster Linie für die Universität Göttingen in ansehnlicher Höhe zu stiften unter der Bedingung, daß mindestens 10 andere Personen sich zu einer gleichartigen Bereiterklärung verpflichten wollen. Es wird gebeten, solche Erklärungen an die Redaktion dieser Zeitschrift zu richten.

Die Schriftleitung.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. ing. Eberhard Sauer für Technische Chemie und Kolloidchemie.

Berufen: Der ord. Professor der Experimentalphysik Dr. James Franck in Göttingen in gleicher Eigenschaft als Nachfolger von Rubens an die Universität Berlin.

Ernannt: Der a. o. Professor für technische Physik an der Universität Jena Dr. Wienfried Schumann zum ord. Professor der theoretischen Elektrotechnik an der Technischen Hochschule München, Prof. Dr. Karl Pulfrich, wissenschaftlicher Mitarbeiter der Firma Carl Zeiß in Jena von der Technischen Hochschule in München zum Dr. ing. h. c., der Privatdozent Prof. Dr. Glocker, Stuttgart, zum a. o. Professor für die neu eingerichtete Professur für Röntgentechnik an der Technischen Hochschule Stuttgart, die a. o. Professoren an der Universität Jena Hofrat Dr. Otto Knopf (Astronomie), Dr. Max Winkelmann (angewandte Mathematik) und Hofrat Dr. Felix Auerbach (theoretische Physik) zu ord. Professoren ebenda.

Gestorben: Der ord. Honorarprofessor an der Technischen Hochschule in Braunschweig, Geh. Hofrat Dr. Hans Geitel.

Gesuche.

Junger

Diplomingenieur oder Physiker

(Inländer) möglichst direkt von der Hochschule her für unsere Patentabteilung gesucht. Kenntnis der englischen und französischen Sprache Bedingung, Kenntnis wenigstens einer skandinavischen Sprache sehr erwünscht, ebenso einige Kenntnis der technischen Schwingungslehre. Eintritt kann sofort erfolgen, spätestens aber 1. Oktober 1923. Angebote erbeten an

Signal Gesellschaft m. b. H., Kiel.

Ingenieur oder Physiker

zur Leitung unseres Laboratoriums für Materialprüfung (technologische und chemische Abteilung) möglichst aus der elektrotechnischen Industrie gesucht. Bedingung: Gründliche Erfahrung auf obigem Gebiete. Erwünscht: Kenntnisse der Chemie und Metallographie. Bewerbungen mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften und Lichtbild unter Angabe von Referenzen und des frühesten Eintrittstermines erbeten an

Pöge Elektrizitäts-Actien-Gesellschaft, Chemnitz, Abt. Sekr./DK.

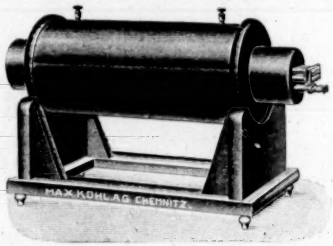
Bewerbungen, die innerhalb 14 Tagen nicht beantwortet sind, gelten als abgelehnt.

Physikerin,

promoviert mit Staatsexamen, sucht Assistentenstelle in physikalischem Institut oder Beschäftigung in der Industrie. Referenzen zur Verfügung. Angebote unter **L 81** an den Verlag dieser Zeitschrift ‹S. Hirzel› in Leipzig, Königstr. 2, erbeten.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Max Kohl A.G. Chemnitz



62582. Funkeninduktor mit Sekundärwicklung von geringem Widerstand, für Wehnelt-Unterbrecher, 400 mm Funkenlänge.

Physikalische Apparate

Funken-Induktoren

Ölluftpumpen

Experimentier-Schalttafeln

Projektions-Apparate

Laboratorienmöbel

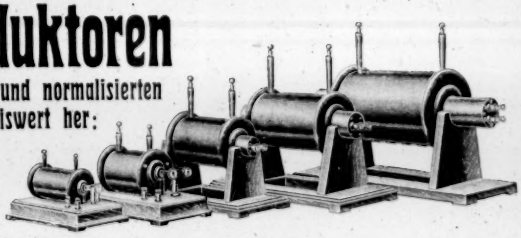
in gediegener Ausführung.

Weltausstellung Brüssel: 4 Grosse Preise; Turin: 2 Grosse Preise; Dresden: Grosser Preis.

Funken-Induktoren

stellen in großen Serien und normalisierten Typen besonders preiswert her:

Physikalische Werkstätten A.-G. Göttingen I.



Besorgung aller wissenschaftlichen Literatur Zeitschriften - Serienwerke

übernimmt schnell und preiswert

Spezialbuchhandlung u. Antiquariat

Lehmann & Dollheimer

Leipzig, Roßstraße 22.

Angebote stehen kostenlos zur Verfügung.

S. HIRZEL IN LEIPZIG

W. Moede

Experimentelle Massenpsychologie

Mit 16 Abb. 8°. (VI u. 239 S.) 1920.

Grundzahl geh. M. 3.—, gebd. M. 4.50. Grundzahl mal Schlüsselzahl des Börsenvereins D. B. ergibt den Marktpreis. Für das Ausland ist Grundzahl = schweiz. Frc. Preis.

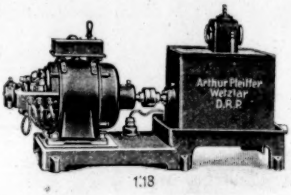
Der Betriebsleiter, der mit Arbeitermassen oder -gruppen zu tun hat, jeder, der Wirkungen auf die Massen auslösen will, alle werden in diesem Neuland von den Bäumen Früchte der Erkenntnis pflücken, die ihr geistiges Küstzeug schärfen. Moede baut auf selbst erkanntem und versuchtem Tatsachenmaterial auf. Phantasieschlüsse sind ihm fremd. Und gerade deshalb ist seine Arbeit wertvoll. (Ingenieur-Zeitung.)

Bibliothek wird fortgesetzt.

Pfeiffer's

Haupt-Erzeugnisse

Liste E einfordern



1:18

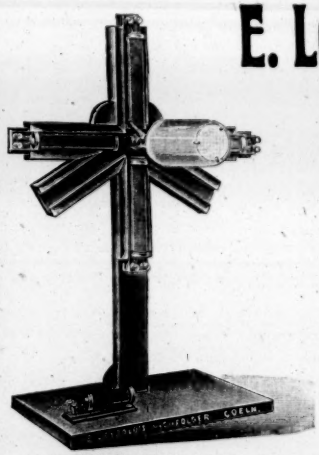
Rotierende Öl-Luftpumpe D.R.P.

Quecksilber-Dampfstrahlpumpe
D. R. P. angem. ganz aus Stahl

1:20

Hochvakuum-Pumpen, Vakua bis $^1/_{1\,000\,000}$ mm Hg.
Saugleistung bis 50 cbm per Stunde
Photometer aller Systeme
Öl-Prüfapparate, Schnellviskosimeter usw.
Funken-Induktoren bis 1000 mm Funkenlänge
Doppel-Pendelgleichrichter
Oscillographen

Arthur Pfeiffer
Wetzlar



Universalstativ für Braun'sche Röhre nach Simon und Reich.

E. Leybold's Nachf. A.-G.

Cöln a/Rhein

Fabrik physikalischer Apparate

Zweigniederlassung:
Berlin NW 7, Dorotheenstraße 53

Projektionsapparate für Diaskopie und Episkopie
Hochvakuumpumpen nach Gaede

Katalog, enthaltend 16000 Nummern, wird Instituten auf Wunsch übersandt.

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.